

C.N.R.S.

A.O. 3995

THESE

DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES
PRESENTEE A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

par

Jean-Jacques KESSIS

CONTRIBUTION A L'ETUDE
DE L'ANALYSE THERMIQUE

Soutenue le 17 février 1970 devant la Commission d'Examen

MM. G. CHAMPETIER

Président

A.P. ROLLET

Y. LE CORRE

}
Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551501_0028

C.N.R.S.

A.O. 3995

THESE

DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES
PRESENTEE A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

par

Jean-Jacques KESSIS

**CONTRIBUTION A L'ETUDE
DE L'ANALYSE THERMIQUE**

Soutenue le 17 février 1970 devant la Commission d'Examen

MM. G. CHAMPETIER

Président

A.P. ROLLET

Y. LE CORRE

}
Examineurs



A MA FAMILLE

A MONSIEUR LE PROFESSEUR A.P. ROLLET

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale des Sels de la Faculté des Sciences de Paris, sous la direction de Monsieur le Professeur A.P. Rollet. Je suis heureux de pouvoir lui exprimer toute ma reconnaissance pour la sollicitude avec laquelle il a guidé mes recherches.

Monsieur le Professeur Champetier, Membre de l'Institut, a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je le prie de trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Monsieur le Professeur Le Corre, auquel je dois d'avoir connu l'univers passionnant de l'Informatique et de ses applications à l'Enseignement, a accepté d'examiner ce travail. Je l'en remercie bien vivement.

J'adresse également mes remerciements à toute l'équipe du Laboratoire de Chimie Minérale des Sels, ainsi qu'à celle de l'Ordinateur pour Etudiants. J'ai trouvé dans ces deux Laboratoires un soutien précieux et l'occasion de discussions fructueuses.

INTRODUCTION

Les recherches dont les résultats sont présentés ici sont centrées sur l'étude des systèmes binaires comprenant l'eau. Ces systèmes présentent plusieurs caractéristiques connues, dont nous ne citerons ici que celles qui sont liées aux équilibres entre états condensés. En premier lieu, on y rencontre des combinaisons d'un type particulier, les hydrates : ce sont des combinaisons additives dans lesquelles la molécule d'eau conserve fréquemment son individualité. Ensuite, les différentes espèces chimiques qui s'y rencontrent - en général les deux constituants et les hydrates - ont souvent une formation et une décomposition réversibles, correspondant à des équilibres invariants ; l'établissement des diagrammes d'équilibre à l'aide de l'analyse thermique est donc un moyen tout indiqué pour la détermination de ces espèces. Enfin, l'eau est parmi les corps qui favorisent l'établissement de l'état vitreux dans les systèmes auxquels ils participent.

Ces systèmes ont été très tôt l'objet de recherches nombreuses. En particulier, les binaires eau-sel se sont signalés à l'attention des chercheurs par quelques propriétés paradoxales : c'est ainsi que la première étude méthodique d'un diagramme d'équilibre fut celle des mélanges eau-chlorure ferrique par Roozeboom (1). Par ailleurs, de nombreux minéraux sont des hydrates salins, souvent connus depuis l'antiquité .

C'est pourquoi la détermination d'espèces nouvelles dans ce domaine nécessite souvent l'emploi de méthodes plus sensibles que l'analyse thermique simple, ou plus appropriées aux caractéristiques du système étudié. Il s'agit ici principalement de l'analyse thermique différentielle, sous diverses formes : à basse température, ce qui permet en outre d'observer le phénomène de transformation vitreuse et la cristallisation des mélanges ; sous pression, afin de déceler

les espèces dont le domaine d'existence se situe au-delà de la température d'ébullition de la solution saturée.

La mise en oeuvre de ces méthodes a nécessité une recherche instrumentale, souvent conditionnée par les particularités des corps étudiés. Ainsi, l'appareillage d'analyse thermique différentielle sous pression a été mis au point pour résoudre les problèmes particuliers posés par le système eau-chlorure de baryum. L'étude de ce système constitue à notre connaissance la première application de l'analyse thermique différentielle sous pression.

Si l'orientation de ces recherches n'a pas donné lieu à des études de théorie pure, il est apparu nécessaire de revenir sur la théorie instrumentale de l'analyse thermique différentielle, pourtant déjà fort pratiquée ; on a recherché une théorie simple et explicite rendant compte des observations et facilitant l'exploitation des résultats expérimentaux.

Les systèmes aqueux présentant l'état vitreux ont été étudiés sous cet aspect. A cette occasion une nouvelle délimitation du domaine de transformation vitreuse a été proposée et appliquée.

Les résultats expérimentaux obtenus concernent plusieurs systèmes salins, halogénures alcalins et alcalino-terreux, et un système minéral non salin, eau-peroxyde d'hydrogène.

I - PARTIE THEORIQUE

A - L'établissement des diagrammes d'équilibre	Page 5
B - L'état vitreux et la cristallisation	Page 11
C - Sur la théorie de l'analyse thermique différentielle	Page 17

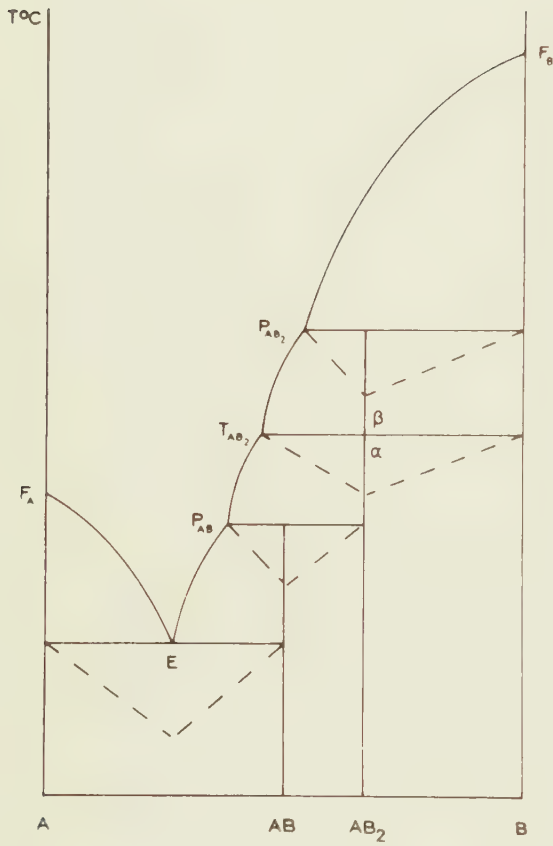


Figure A1

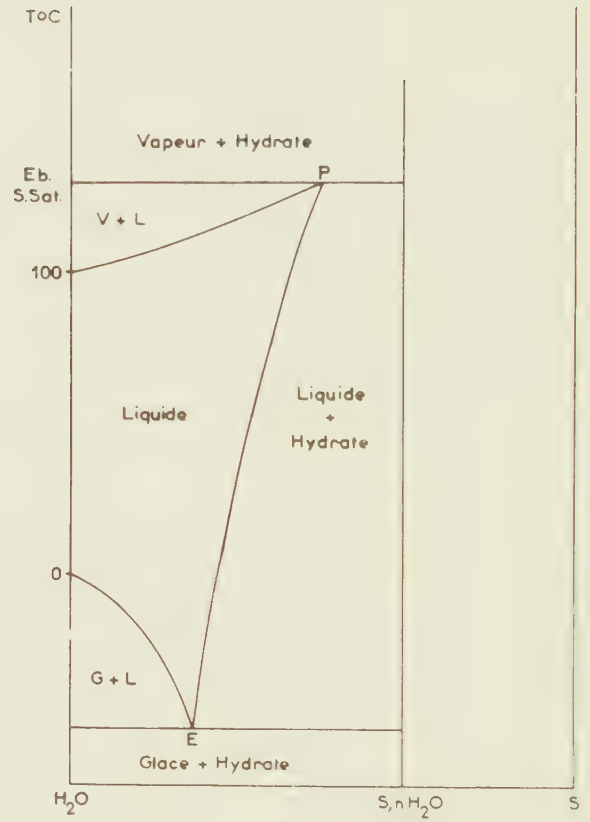


Figure A2

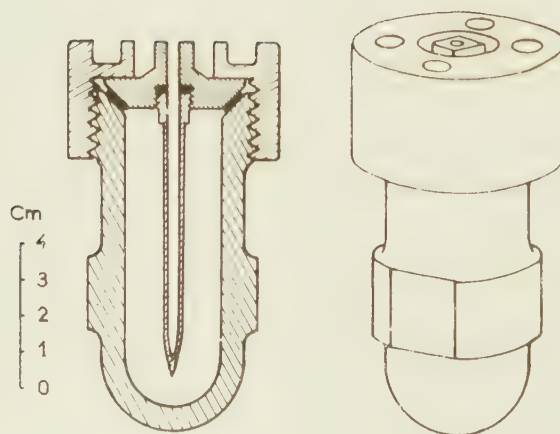


Figure A3

L' ETABLISSEMENT DES DIAGRAMMES D'EQUILIBRE

L'étude des équilibres entre phases dans un système à plusieurs constituants doit aboutir à l'établissement d'un diagramme d'équilibre ; celui-ci permet de décrire complètement , en fonction de la température et de la pression, l'état physique de tout mélange de composition arbitrairement choisie ; il présente les différentes espèces chimiques susceptibles de se manifester, indique leur domaine d'existence et les conditions des équilibres auxquels elles participent ; indispensable pour la connaissance fondamentale du système, il est tout aussi nécessaire lorsqu'on envisage des applications, comme le montre l'usage intensif et précoce qu'en ont fait les métallurgistes.

La notion est cependant assez récente : ce n'est qu'en 1875 que la loi des phases, qui en constitue le fondement théorique est établie par Gibbs (2) ; la première étude expérimentale , due à Roozeboom comme on l'a dit, paraît en 1892.

L'établissement des diagrammes repose principalement sur deux méthodes expérimentales : la mesure de solubilité et l'analyse thermique. La première est connue depuis 1819 (3) ; la seconde, sans doute la plus importante, fut inventée par Le Chatelier en 1887 (5).

Il était dès lors possible de tracer des diagrammes complets, les accidents successifs de la courbe d'analyse thermique permettant d'identifier les changements de phases successifs, tandis que les mesures de solubilité donnent plus de précision dans le tracé du liquidus. Dans le domaine de la détermination des espèces chimiques, il faut signaler l'apport décisif de la méthode calorimétrique de Tamman(8).

Celle-ci consiste, on le sait, à porter sur un graphique, pour chaque invariant observé dans le système, l'effet thermique du phénomène en fonction de la composition du mélange correspondant. En analyse thermique directe, on prend généralement comme mesure de cet effet la durée (longueur) du palier d'invariance. Nous verrons que cette manière de faire est discutable et qu'il en existe de plus satisfaisantes.

La figure A 1 représente un diagramme binaire théorique. Les deux constituants sont A et B, et l'on observe deux composés AB et AB_2 . Ce diagramme présente les types d'invariants que l'on rencontre couramment dans un tel système : eutexie E, péritexie du composé AB, transformation du composé AB_2 et enfin péritexie du composé AB_2 . Sous chaque horizontale d'invariance on reconnaît, en traits interrompus, les deux droites concourantes du graphique de Tammann. On voit d'ici l'efficacité de l'analyse thermique dans la détermination des espèces chimiques : l'espèce AB_2 , par exemple, est attestée à la fois par l'annulation du graphique de Tammann de l'invariant P_{AB} et par les maxima des graphiques correspondant aux invariants T_{AB_2} et P_{AB_2} . Ces trois informations distinctes et concordantes correspondent, bien qu'une seule méthode soit utilisée, à une quasi-certitude.

Un perfectionnement important est constitué par l'analyse thermique différentielle, qui consiste à mesurer la différence entre la température de l'échantillon en expérience et celle d'un point voisin pris comme référence. Diverses dispositions ont été proposées depuis la réalisation originale de Roberts-Austen (6) ; dans certaines, la température de référence est celle du bloc contenant l'échantillon ; mais aujourd'hui, comme Houldsworth et Cobb (7), on préfère généralement utiliser un montage symétrique. La comparaison des deux solutions sera développée plus loin ; des dispositifs expérimentaux des deux types ont d'ailleurs été utilisés dans ce travail.

L'intérêt du signal différentiel est dû au fait qu'il est constant et de faible valeur en l'absence du phénomène, alors que le

signal direct (température) varie constamment. Il est donc possible de l'amplifier fortement pour déceler des phénomènes de faible effet thermique, voire de simples changements de chaleur spécifique. Par ailleurs, on peut identifier et distinguer les phénomènes par l'aspect spécifique de la courbe différentielle correspondante, à la fois grâce à l'amplification et grâce à la base horizontale, plus "lisible" qu'une courbe d'échauffement ou de refroidissement.

La méthode différentielle présente d'autres avantages ; d'abord l'élimination au moins partielle - et en tout cas la discrimination - des perturbations accidentelles du régime de chauffe qui sont souvent prises pour des phénomènes en analyse directe ; ensuite, comme on le verra, les possibilités d'évaluation des effets thermiques.

Souvent l'analyse différentielle est utilisée seule. Une seconde courbe donne alors la température du four, droite ascendante ou descendante sur laquelle on "rappelle" les abscisses des fins d'accidents différentiels pour obtenir la température du phénomène correspondant. La réalisation présente fréquemment une symétrie ternaire dans ce cas, un second corps de référence fournissant le signal de température. Pourtant il est en général possible - et c'est la solution adoptée ici - d'avoir simultanément la courbe d'analyse différentielle et une courbe d'analyse directe. La quantité d'information obtenue est ainsi bien supérieure : on bénéficie des avantages de sensibilité et de spécificité de l'analyse différentielle, et on obtient, sur la courbe directe, la température des phénomènes avec précision et sans avoir à construire des "rappels" hasardeux. De plus, pour chaque phénomène on dispose de deux accidents : l'identification, bénéficiant de recoupements, est plus sûre.

La figure D₃ donne un exemple de courbes expérimentales correspondant à l'appareillage basse température. On y note successivement à l'échauffement les aspects typiques de la transformation vitreuse, de la cristallisation, d'un palier d'invariance et d'une fin de fusion.

Les courbes présentées sont des courbes d'échauffement. C'est principalement de cette manière que l'analyse thermique a été mise en oeuvre dans cette étude, car on y trouve de multiples avantages :

- possibilité d'obtenir une courbe de température - temps pratiquement rectiligne en l'absence d'accidents thermiques ;

- réalisation plus parfaite des équilibres et mise en évidence des espèces les plus stables, puisqu'on part en général de l'état cristallisé et qu'il est possible de pratiquer des traitements thermiques (recuits) pour stabiliser les mélanges avant l'expérience ;

- inversement, obtention d'états métastables ou d'états hors d'équilibre comme l'état vitreux en pratiquant un refroidissement préalable rapide (trempe).

- meilleur aspect et lisibilité des courbes expérimentales par élimination des phénomènes de retard et de surfusion, si fréquents au refroidissement. Cela permet notamment une formalisation de la courbe différentielle d'un invariant à l'échauffement, comme on le montrera plus loin.

L'étude d'un système binaire comprenant un constituant volatil tel que l'eau, présente des difficultés particulières : si l'on opère sous la pression atmosphérique, les diagrammes d'équilibre solide-liquide se trouvent interrompus vers les hautes températures par l'apparition d'une phase vapeur. Ainsi, les systèmes binaires eau-sel sont limités par la température d'ébullition de la solution saturée. La figure A 2 montre un diagramme théorique eau-sel à la pression atmosphérique : un hydrate $S.nH_2O$ y apparaît. La phase liquide cesse d'exister au point P par suite du phénomène d'ébullition de la solution saturée.

On a cherché à prolonger le diagramme solide-liquide à des températures plus élevées, ce qui permet souvent d'observer des hydrates inférieurs nouveaux ; pour cela il faut opérer sous une

pression élevée. La solution adoptée en général est celle du vase clos, et les mesures correspondantes sont dites mesures sous pression. Là encore les mesures de solubilité apparaissent d'abord, avec Etard en 1884 (4) qui opérait en tube de verre scellé. Divers appareillages démontables pour la mesure des solubilités sous pression ont été construits; citons celui de Bouaziz (10).

La technique du vase clos peut paraître surprenante au premier abord. En effet, l'usage est d'établir des diagrammes binaires isobares, et les résultats donnés par un appareil où la pression varie constamment avec la température, peuvent paraître dépourvus de sens. Mais en fait les équilibres étudiés sont des équilibres entre phases condensées, qui sont, on le sait, peu sensibles à la pression. Aussi les résultats obtenus en vase clos sont-ils équivalents à ceux que l'on obtiendrait dans un appareil réalisant une pression constante élevée - supérieure à toute pression de vapeur du système dans l'intervalle de températures considéré.

L'analyse thermique sous pression n'a été mise en oeuvre que récemment, d'abord dans des tubes scellés, puis dans des bombes. La figure A 3 montre la première bombe d'analyse thermique sous pression construite en 1960 par Rollet et Bouaziz (9). L'appareil comprend plusieurs parties de bas en haut : un corps contenant le produit, un couvercle portant la gaine protège-couple, un joint de cuivre assurant l'étanchéité et enfin un chapeau taraudé que l'on peut visser fortement sur le corps de bombe.

On voit qu'il était intéressant pour étudier avec précision les systèmes à constituant volatil d'unir le principe du vase clos et celui de l'analyse différentielle pour réaliser un dispositif d'analyse thermique différentielle sous pression. Cependant, cette technique ne semble pas avoir été mise en oeuvre avant ce travail, du moins dans des appareils démontables tels que les bombes. Les publications antérieures sur le sujet concernent en fait des appareils où une

pression extérieure faible (de l'ordre de dix atmosphères) est appliquée au mélange au moyen d'un gaz. Ces pressions ne suffisent pas pour éliminer complètement les phénomènes d'ébullition.

On trouvera plus loin la description de l'appareillage réalisé au cours de la présente étude, et qui a déjà fait l'objet d'une Note aux Comptes-Rendus (26) ; ainsi que celle d'une autre réalisation plus simple, non symétrique, utilisant la technique du tube scellé.

La méthode expérimentale principale utilisée ici est donc, on le voit, l'analyse thermique directe à l'échauffement avec analyse thermique différentielle simultanée, et la possibilité d'opérer sous pression lorsque le problème étudié le rend nécessaire. Cependant, si appropriée qu'elle soit, une méthode unique est en général insuffisante. C'est pourquoi on a fait appel à d'autres moyens d'investigation : d'abord à la mesure des solubilités, complément naturel des analyses thermiques ; ensuite à la radiocristallographie qui permet d'aller plus loin dans la connaissance des phases solides rencontrées et d'identifier celles-ci. D'autres méthodes ont été envisagées et expérimentées, qui n'ont pas apporté de contribution importante à la résolution des problèmes. Il est néanmoins intéressant de citer parmi elles l'analyse thermique dérivée qui consiste à enregistrer en fonction du temps la dérivée de la température - ou mieux, comme dans nos expériences, la dérivée du signal différentiel. Le développement de ce procédé offre très certainement des possibilités nouvelles.

L' ETAT VITREUX ET LA CRISTALLISATION

Lorsqu'on refroidit rapidement jusqu'à la température de l'azote liquide la solution aqueuse d'un sel à cation fortement polarisant et qu'on la soumet immédiatement à l'analyse thermique par échauffement, un accident caractéristique apparaît invariablement dans la courbe différentielle, accompagné d'une légère inflexion dans la courbe directe. Dans certains cas, tel celui des solutions de chlorure de lithium de composition comprise entre 25 et 35 % en poids (21), c'est même le seul phénomène que l'on puisse observer dans ces conditions. Le mélange refroidi dans l'azote liquide est transparent, souvent craquelé, d'aspect vitreux.

Ces phénomènes ont été soulignés par Vuillard (12) qui a étudié de ce point de vue plusieurs solutions aqueuses non salines. Ils caractérisent des mélanges présentant une surfusion tenace. La théorie de la cristallisation homogène permet d'expliquer le phénomène de surfusion. La cristallisation dépend de deux facteurs : la formation des germes et la vitesse de cristallisation.

La formation des germes s'interprète dans un modèle théorique due à Volmer (50) et Frenkel (51). Le germe y est défini comme un agrégat cristallin rassemblé par l'agitation thermique et ayant atteint une taille critique au-dessous de laquelle il ne pourrait subsister. Dans ces conditions le nombre le plus probable J des germes formés par seconde est une fonction de la température pour laquelle on admet la forme suivante :

$$\text{Log } J = \text{Log } \frac{n K T}{h} - \frac{A}{K T} - \frac{F c}{K T}$$

où n est le nombre de molécules, $\frac{A}{K T}$ un terme correspondant à la viscosité et $F c$ l'énergie nécessaire à la constitution d'un germe. $F c$

est approximativement proportionnel à $1/(F_o - T)^2$, $F_o - T$ étant le degré de surfusion. La courbe donnant $\log J$ en fonction de T présente un maximum assez aigu.

La vitesse de cristallisation a été également étudiée. Elle présente une variation assez analogue en fonction de la température, avec un maximum souvent étroit. Elle s'annule à la température de fusion.

Pour la plupart des corps purs et des mélanges, ces deux courbes sont telles qu'il existe une zone de température où la probabilité de formation des germes est suffisante et la vitesse non nulle. On observe alors une cristallisation homogène au refroidissement : c'est le cas de l'eau surfondue en brouillard vers -40°C .

Mais il existe des cas où les deux courbes n'ont pas de partie utile commune : la surfusion ne cesse pas et le refroidissement finit par aboutir à une vitrification. C'est le cas de la glycérine dont le point de fusion est situé à 17°C qu'on n'avait jamais pu obtenir solide : il fallut qu'elle fût soumise aux effets conjugués d'un transport en chemin de fer et d'un hiver vigoureux pour consentir à cristalliser. C'est également le cas des mélanges binaires dans la zone de l'eutectique lorsque celui-ci se trouve à très basse température. La seconde phase solide doit alors apparaître dans un milieu très visqueux, à une température où le nombre J peut être très faible.

Etat vitreux .

Un verre est un corps qui se présente mécaniquement comme un solide mais qui n'est pas dans l'état cristallin. L'expression même d'"état vitreux" est discutable, dans la mesure où les verres ne participent pas à de véritables changements d'état, au sens de la loi des phases. Cette manière de s'exprimer est néanmoins consacrée et commode, et nous en ferons usage.

L'état vitreux est mal connu ; les diagrammes de diffraction de rayons X comportent généralement un ou deux anneaux diffus. Au-

cune différence sensible n'existe entre cet aspect et celui fourni par les liquides ; la différence avec l'état solide est en revanche manifeste.

Citons deux descriptions théoriques assez opposées, toutes deux en accord avec ces données :

Zachariasen (52) considère que la structure du verre est analogue à celle d'un cristal, mais dont chaque maille aurait subi une distorsion.

Poray-Koshitz (53) et d'autres auteurs considèrent en revanche qu'il existe au milieu du désordre précédent des domaines organisés ou cristallites, dont la dimension est de l'ordre de $12 \text{ \AA}$. Il estime qu'on passe progressivement du domaine cristallin au désordre environnant, alors que Lebedev considère qu'il y a une limite tranchée à la surface des cristallites.

Quoi qu'il en soit, on s'accorde à caractériser l'état vitreux par un désordre structural, et par l'analogie avec l'état liquide. La valeur de la viscosité est le critère généralement admis pour opérer la discrimination : on appellera verre une substance dont la viscosité dépasse 10^{13} poises. Cela n'est pas arbitraire. En effet, si l'on considère l'évolution de la viscosité d'un verre avec la température, on constate qu'elle varie rapidement au voisinage de cette valeur. C'est la tranformation vitreuse, généralement caractérisée par sa température T_g (12). D'autres propriétés physiques subissent une variation rapide à la même température. Ainsi la chaleur spécifique, mesurée par Simon (54) pour la glycérine, montre une discontinuité. C'est pourquoi l'analyse thermique différentielle permet d'observer la transformation vitreuse, marquée par un accident caractéristique (figure B 1), qui s'interprète comme un changement de ligne de base dans la théorie développée plus loin.

En fait le phénomène ne se produit pas à température fixe, contrairement aux changements de phase (auxquels il s'oppose aussi

par l'absence de chaleur latente). Il s'agit donc d'un domaine de transformation vitreuse plutôt que d'un point de transformation. C'est pourquoi nous avons proposé (24) de délimiter ce domaine par les deux points Tgr et Tgf, obtenus par rappel, sur la courbe directe, des intersections de la tangente d'inflexion de la courbe différentielle avec les deux lignes de base (Figure B 1); la première température marque la fin de l'état vitreux et la seconde le début de l'état liquide. Expérimentalement ces températures se montrent reproductibles si les conditions de la trempe sont constantes.

Jones (11) interprète la transformation vitreuse en s'aidant de l'équation de Maxwell relative aux milieux à la fois visqueux et élastiques :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{n} \frac{dF}{dt} + \frac{F}{\eta}$$

S étant la contrainte, F la tension, n la rigidité et η la viscosité ; si une contrainte constante est appliquée, on a la solution :

$$F = F_0 e^{-t/\tau} \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{\eta}{n}$$

Jones fait remarquer que le temps de relaxation de Maxwell est, pour $\eta = 10^{13}$ poises, de l'ordre de la seconde ou de la minute. Ainsi le temps nécessaire à la mise en équilibre interne de la substance appartient à l' 'échelle de temps des mesures expérimentales ' alors que pour un liquide les ajustements atomiques sont bien plus rapides.

Dans ce travail les domaines de transformation ont été délimités pour les solutions aqueuses présentant l'état vitreux. Dans certains cas le domaine indiqué correspond à un mélange entièrement vitreux ; dans d'autres, et notamment pour les mélanges situés sous la branche de liquidus de la glace, celle-ci cristallise au refroidissement. Entre les cristaux de glace se forme ensuite un verre résiduel, dont le point représentatif se situe à l'intersection du prolongement de la branche de la glace et du domaine de transformation vitreuse.

La transformation vitreuse se produit donc à la même température pour tous les mélanges où la glace se forme. Ces verres de composition fixe apparaissent souvent dans les systèmes binaires aqueux ; Vuillard (12) en a donné plusieurs exemples, et récemment Chrétien et Pommier (49) ont mis en évidence trois verres de composition fixe dans le système $\text{H}_2\text{O}-\text{UCl}_4$.

Du point de vue chimique, il faut déterminer les rapports qui existent entre la composition des mélanges et leur tendance à la vitrification. Cette question présente un grand intérêt non seulement fondamental mais aussi technologique. En effet, l'industrie fait un grand usage des diverses catégories de substances vitreuses : d'abord les verres au sens courant du mot, généralement à base de silice ; ensuite un grand nombre de matières plastiques, ou verres organiques. Ces derniers forment un groupe à part, dont le caractère commun est l'organisation fondée sur les liens covalents du carbone et l'absence de caractère ionique ; groupe d'ailleurs divers puisqu'il existe des matières plastiques qui présentent un certain taux de cristallinité.

Les verres courants sont constitués d'une armature tridimensionnelle désordonnée de silicium et d'oxygène, dont l'exemple le plus simple est donné par la silice vitreuse elle-même. La silice est généralement le constituant le plus abondant : on la considère comme le "formateur de verre" (en anglais glass-former). Les autres oxydes entrant dans la composition du mélange sont appelés modificateurs. Parmi ceux-ci, les uns ont eux-mêmes des propriétés de formateurs, et se substituent donc au moins en partie à la silice dans l'édifice macroionique ; ce sont des composés tels que l'anhydride borique ou l'alumine. D'autres - les oxydes basiques, alcalins ou alcalinoterreux notamment - fournissent les cations correspondants qui se logent dans les interstices de la structure.

Le cas des solutions aqueuses est certainement très voisin : on sait que la glace a une organisation analogue à celle des variétés hexagonales de la silice, l'armature tridimensionnelle étant constituée cette fois de liaisons hydrogène ; d'où ses propriétés de formateur de verre, intervenant à des températures bien plus basses que lorsque les liens du réseau sont covalents.

Il n'est donc pas sans intérêt de comparer les comportements des solutions aqueuses du point de vue de la vitrification : solutions de bromure de lithium et de peroxyde d'hydrogène, ainsi que celles de chlorure de lithium que nous avons étudiées précédemment (21). En utilisant dans les mêmes conditions le même appareillage, on pourra juger du caractère "modificateur" plus ou moins marqué des différents solutés.

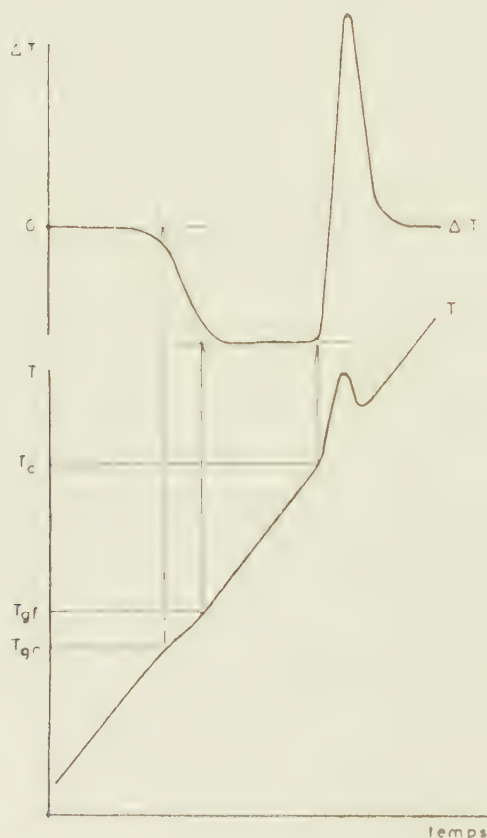


Figure B 1 - Transformation vitreuse et cristallisation.

SUR LA THEORIE DE L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Un certain nombre de théories de l'analyse thermique différentielle ont été développées depuis sa première mise en oeuvre expérimentale. Des listes détaillées de références bibliographiques peuvent être trouvées, notamment dans les monographies de Smothers et Chiang (13) et de Wendlandt (14) ainsi que dans la mise au point très complète de Perron et Mathieu (15).

Du point de vue de la méthode d'approche, on peut opposer les théories considérant le transfert de chaleur à un échantillon où les conditions sont supposées arbitrairement uniformes, à celles où il est tenu compte de la propagation de chaleur dans l'échantillon. La première catégorie, à laquelle appartient la tentative qui est développée ici, comprend notamment les travaux de Kerr et Kulp (16) et de Vold (17). La seconde, plus rigoureuse en principe, se heurte en fait à de grandes difficultés de calcul ; elle permet néanmoins d'arriver à une certitude lorsque les calculs aboutissent, c'est-à-dire dans les cas simples. Ainsi, Soulé (18) a démontré rigoureusement la proportionnalité de l'aire du pic à l'effet thermique. Mais il a dû pour cela supposer implicitement que l'équilibrage du système est parfait ; or l'existence d'une ligne de base est constante dans la pratique expérimentale, et nous verrons que les théories de la première catégorie peuvent en rendre compte.

De même Boersma (19) est parvenu à établir quantitativement la relation entre aire et effet thermique dans des conditions géométriques simples : échantillons sphériques ou cylindriques. Mais de tels résultats, que d'ailleurs les théories non propagatoires comme celle de Vold fournissent aussi, semblent ne pas satisfaire les expérimentateurs, dont certains déclarent se désintéresser de toute théorie ; en effet, la mesure "absolue" de chaleurs de réaction ou de transition par ces moyens ren-

contre des difficultés pratiques considérables ; les réalisations expérimentales ne permettent pas en général d'isoler et de mesurer les divers paramètres, chaleurs spécifiques, coefficients de transfert, intervenant dans la théorie ; ainsi Allison (20), tentant des mesures absolues par la méthode de Vold, trouve des résultats dix fois trop faibles. Il ne semble pas qu'il faille, dans l'état actuel, demander à l'analyse thermique différentielle d'être une méthode très précise de mesure calorimétrique absolue. D'autres appareils existent, les uns classiques, les autres utilisant une méthode voisine de l'analyse thermique différentielle (analyse enthalpique différentielle par exemple) qui remplissent cette fonction. Et pourtant, paradoxalement, les chercheurs intéressés à la théorie de l'analyse thermique différentielle ont jusqu'à présent cherché surtout à réaliser des mesures absolues de chaleurs de transition de corps purs, ou, ce qui revient au même, des dosages de minéraux actifs dans des mélanges inertes. En fait, seules les mesures relatives, après étalonnage, donnent en général satisfaction.

Il existe pourtant une autre catégorie d'utilisateurs de l'analyse thermique différentielle dont les besoins sont différents : ceux qui étudient les équilibres entre phases dans les systèmes à plusieurs constituants. Dans ce genre d'étude, il importe en premier lieu de disposer d'un modèle simple afin d'interpréter l'allure des courbes différentielles expérimentales et de situer les divers phénomènes qui s'y manifestent en éliminant les phénomènes apparents (artefacts) ; en second lieu de pouvoir procéder à des évaluations calorimétriques relatives en vue de l'établissement des diagrammes de Tammann ; enfin, il est intéressant de considérer les divers procédés d'évaluation et notamment de tenter de substituer aux mesures d'aires, imprécises et incommodes, d'autres mesures plus aisées.

On a tenté dans ce qui suit d'atteindre ces objectifs, en utilisant un modèle analogue à ceux de Kerr ou Vold et en s'intéressant particulièrement au cas des phénomènes invariants, généralement négligé par les théories existantes. Pour rendre le modèle commode on s'est efforcé

de choisir des notations claires et symétriques. La simplicité du modèle permet de pousser la résolution jusqu'à l'obtention de solutions explicites.

Considérons (fig. C 1, a) un bloc de grande capacité calorifique dont la température T_3 varie suivant une loi connue en fonction du temps. Il contient deux échantillons, de capacités calorifiques C_1 et C_2 , dont les températures sont T_1 et T_2 (on ne considère donc pas la propagation). Les écarts de température entre bloc et échantillons étant faibles, on admettra que les échanges sont régis par des coefficients d'échange superficiel K_1 et K_2 . Pour se rapprocher des réalisations expérimentales courantes, il sera bon d'envisager le cas où il existe un couplage entre les cellules, représenté par un coefficient d'échange k . Les coefficients C_1 , C_2 , K_1 , K_2 , k sont supposés constants. La différence $T_1 - T_2$, qui constitue le signal différentiel, sera notée θ . On introduira dans certains cas la grandeur $D = T_1 - T_3$, différence entre la température de l'échantillon et celle du bloc. Le tube (1) peut-être le siège d'un phénomène thermique $\delta q = \varphi(t)dt$, correspondant en général à une chaleur de transition L . On notera T_{10} , T_{20} , T_{30} , les températures à l'instant initial et on choisira l'origine des températures de sorte que $T_{30} = 0$.

Ce modèle étant choisi les équations d'échange superficiel s'écrivent :

$$C_1 \frac{dT_1}{dt} = K_1 (T_3 - T_1) + k (T_2 - T_1) + \varphi$$

$$C_2 \frac{dT_2}{dt} = K_2 (T_3 - T_2) + k (T_1 - T_2)$$

Introduisons les constantes de temps des deux échantillons :

$$\theta_1 = C_1 / K_1 \quad \theta_2 = C_2 / K_2$$

et des coefficients de couplage.

$$r_1 = k / K_1 \quad r_2 = k / K_2$$

On admettra d'abord qu'après le phénomène la chaleur spécifique C_1 retrouve sa valeur initiale. Le cas contraire sera examiné ensuite (changement de ligne de base).

Les équations deviennent :

$$\theta_1 T_1' + (1 + r_1) T_1 - r_1 T_2 = T_3 + \varphi/K_1$$

$$(1) \quad \theta_2 T_2' + (1 + r_2) T_2 - r_2 T_1 = T_3$$

Notons que ce modèle est susceptible de représentations mécanique (Fig. C1, d) et électrique (fig. C1, e) régies par le même système d'équations différentielles linéaires.

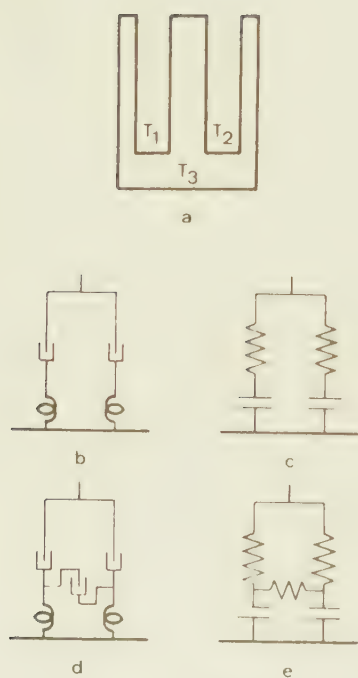


Figure C1

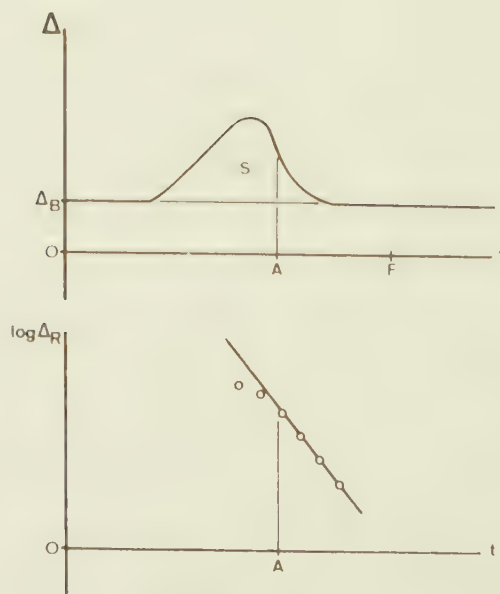


Figure C2

THEORIE SANS COUPLAGE.

Nous allons considérer en premier lieu un modèle plus simple, sans couplage (dont les analogues mécanique et électrique sont b et c sur la figure). En l'absence de phénomène et à vitesse de chauffe constante $T_3 = at$ les équations sont alors :

$$\begin{aligned} \theta_1 T_1' + T_1 &= at \\ \theta_2 T_2' + T_2 &= at \end{aligned} \quad (2)$$

L'intégration est immédiate :

$$\begin{aligned} T_1 &= at - a\theta_1 + (a\theta_1 + T_{10}) e^{-t/\theta_1} \\ T_2 &= at - a\theta_2 + (a\theta_2 + T_{20}) e^{-t/\theta_2} \end{aligned} \quad (3)$$

On voit qu'après un régime transitoire représenté par les termes exponentiels, les températures des deux échantillons croissent linéairement. Elles suivent celle du bloc avec des retards $a\theta_1$ et $a\theta_2$. En outre :

$$\Delta = T_1 - T_2 = a(\theta_2 - \theta_1) + (a\theta_1 + T_{10}) e^{-t/\theta_1} - (a\theta_2 + T_{20}) e^{-t/\theta_2} \quad (4)$$

Le signal différentiel présente une "ligne de base" horizontale $\Delta_B = a(\theta_2 - \theta_1)$. En équilibrant parfaitement les constantes de temps des deux cellules, en général par choix d'un corps de référence de chaleur spécifique convenable, on peut annuler cette déviation constante, qui d'ailleurs n'est pas gênante si elle est faible.

L'importance d'avoir une chauffe parfaitement linéaire apparaît immédiatement dans ce modèle. En effet, si on admet, par exemple, un régime de chauffe du type $T_3 = at + bt^2$, la solution permanente en Δ est une fonction linéaire du temps ; la ligne de base n'est pas horizontale : on observe une "dérive".

Il faut remarquer que même si les deux compartiments sont à la même température à l'instant initial, le déclenchement de la chauffe produira un régime transitoire avant stabilisation du signal différen-

tiel sur sa ligne de base. Ce pseudo-phénomène (artefact dans le langage des biologistes), particulièrement marqué si la vitesse de chauffe est élevée (puisque ΔB dépend de a), ne doit pas être confondu avec un accident thermique réel. D'autre part, on a au régime $T_2 = a - \theta_2$. Dans ces conditions, après un phénomène thermique, le signal différentiel rejoindra sa ligne de base par un régime transitoire comprenant uniquement un terme en e^{-t/θ_1} (cela est évident sur l'équation en Δ_R ci-dessous).

Considérons maintenant que notre modèle se trouve en régime permanent à l'instant zéro, qu'un phénomène thermique s'y produit et qu'à l'instant F le régime permanent est rétabli. On a :

$$\theta_1 T_1' + T_1 = T_3 + \varphi/K_1$$

$$\theta_2 T_2' + T_2 = T_3$$

d'où par soustraction :

$$(5) \quad \theta_1 \Delta' + \Delta - T_2' (\theta_2 - \theta_1) = \varphi/K_1$$

Introduisons le "signal différentiel réduit" $\Delta_R = \Delta - \Delta_B = \Delta - a (\theta_2 - \theta_1)$

$$(6) \quad \theta_1 \Delta'_R + \Delta_R + (a - T_2') (\theta_2 - \theta_1) = \varphi/K_1$$

Dans l'hypothèse du régime permanent $T_2' = a$ et :

$$\theta_1 \Delta'_R + \Delta_R = \varphi/K_1$$

Intégrons de 0 à F :

$$\theta_1 \left[\Delta_R \right]_0^F + \int_0^F \Delta_R dt = \frac{1}{K_1} \int_0^F \varphi(t) dt$$

Le premier terme est nul, le second n'est autre que l'aire du pic S . Donc celle-ci est proportionnelle à l'effet thermique :

$$(7) \quad K_1 S = L \quad (\text{fig. C 2})$$

Notons la possibilité, signalée par Vold, d'évaluer l'aire d'un pic sans disposer de la totalité du retour exponentiel, ce qui peut-être utile dans le cas de plusieurs phénomènes rapprochés. Soit A un instant

où le phénomène est terminé, et Δ_{RA} le signal correspondant. On a :

$$(8) \quad S = \int_0^A \Delta_R dt + \Delta_{RA} \cdot \theta_1$$

par définition du retour exponentiel. Il convient de tracer la courbe donnant $\text{Log } \Delta_R$ en fonction du temps. La partie rectiligne de cette courbe correspond au régime exponentiel et sa pente est l'inverse de la constante de temps θ_1 , ce qui permet de déterminer celle-ci. On peut choisir pour A le début de la partie rectiligne, c'est à dire l'instant de fin de phénomène, ou tout autre instant ultérieur.

Traisons en passant le cas de l'analyse différentielle à un seul échantillon, c'est-à-dire où le signal différentiel est $D = T_1 - T_3$. Cette méthode peu répandue est relativement facile à mettre en oeuvre, et elle peut être encore utile dans certains cas. Ce travail en présente un exemple (étude de $\text{H}_2\text{O} - \text{LiBr}$).

D'après ce qui précède on a immédiatement :

$$(9) \quad D = -a \theta_1 + (a \theta_1 + T_{10}) e^{-t/\theta_1}$$

On voit que la ligne de base est plus écartée de l'axe des abscisses du fait de l'absence de compensation. C'est sans doute la principale raison de l'abandon partiel de cette méthode.

Par ailleurs $D = \Delta - a \theta_2$ donc "l'aire du pic" est la même dans les 2 cas.

Etude de l'invariant

Considérons maintenant le cas du phénomène invariant, particulièrement important dans la pratique. A l'instant initial, le régime permanent étant établi, un phénomène endothermique maintient la température T_1 constante :

$$T_1 = -a \theta_1 \quad T_2 = -a \theta_2 + at \quad \Delta_R = at$$

On a donc une montée linéaire de pente a du signal différentiel. Au temps τ l'invariant s'achève. La "hauteur du pic" est :

$$h = a \tau$$

On voit que contrairement à "l'aire du pic" sa hauteur dépend de la vitesse d'échauffement. Cela se confirme expérimentalement comme on le verra plus loin.

On a ensuite comme précédemment un retour exponentiel de constante de temps θ_1 :

$$\Delta_R = a \tau e^{-\frac{t - \tau}{\theta_1}}$$

L'allure de la courbe différentielle est représentée sur la figure C3. Dans ces conditions il est possible d'expliciter "l'aire du pic" en fonction de la durée τ et des paramètres du modèle :

$$(10) \quad L/K_1 = S_1 + S_2 = a \tau^2/2 + a \tau \theta_1$$

Par ailleurs, la chaleur provenant du bloc est consommée par le phénomène puisque la température est constante,

$$\text{donc} \quad \frac{L}{K_1} = \int_0^\tau (T_3 - T_1) dt = \int_0^\tau D dt = S_1 + S_3 + S_4$$

La définition des aires S_1 , S_2 , S_3 , S_4 , apparaît sur la figure C3.

Ainsi dans le cas de l'invariant, et dans ce cas seulement, l'intégrale du signal D d'un appareil non-symétrique pendant la durée du phénomène est proportionnelle à l'effet thermique.

La mesure d'une aire est peu commode et peu précise, surtout si le pic est de faibles dimensions. Il était donc intéressant de savoir s'il est possible de se contenter de mesurer la hauteur $h = a \tau$ et une certaine "largeur de pic" l (figure C 3).

Evaluons la largeur du pic à la hauteur hz ($0 < z < 1$) sachant que la partie gauche est rectiligne et la partie droite exponentielle. On a :

$$\begin{aligned} l &= PQ + QR \\ \text{avec } PQ &= \frac{AD - GQ}{GD} = \tau \frac{h(1 - z)}{h} = \tau(1 - z) \\ \text{et } QR &= t - \tau \quad \text{avec} \quad \Delta_R = hz = h e^{-\frac{t - \tau}{\theta_1}} \end{aligned}$$

d'où : $QR = -\theta_1 \text{ Log } z$

et : $l = \tau (1 - z) - \theta_1 \text{ Log } z$

Calculons le rapport hl/S ; on a :

$$\frac{hl}{S} = \frac{a \tau^2 (1-z) - a \tau \theta_1 \text{ Log } z}{a \tau^2/2 + a \tau \theta_1}$$

En posant $x = \tau / \theta_1$ il vient :

$$\frac{hl}{S} = 2 \frac{x(1-z) - \text{Log } z}{x + 2}$$

Dans l'établissement d'un diagramme de Tammann, la variable est la quantité de matière subissant la transformation. Le produit hl donnera donc une mesure satisfaisante de l'effet thermique s'il est dans un rapport constant avec S quel que soit x . La fonction hl étant homographique en x , cela est possible s'il existe une valeur de z qui donne identiquement :

$$\frac{d}{dx} \frac{hl}{S} = 0$$

ce qui tous calculs faits peut s'écrire :

$$2 - 2z + \text{Log } z = 0$$

La résolution graphique de cette équation donne $z = 0.203$ soit sensiblement 0.2 . On voit aisément que dans ces conditions $hl/S = 1.6$ quel que soit x .

Ce résultat a été utilisé dans ce travail : pour chaque pic on mesure la hauteur h et la largeur l au $1/5$ ème de la hauteur du pic. Le produit hl est pris comme mesure de l'effet thermique. Les résultats obtenus confirment la prévision théorique : les diagrammes de Tammann obtenus sont particulièrement rectilignes, et les informations fournies par plusieurs d'entre eux, concernant un même système, sont concordantes.

Dans le cas d'un phénomène thermique "balistique", c'est à dire correspondant à un dégagement de chaleur se produisant en un temps très bref, l'aspect des courbes est différent. Cela peut s'observer après la fusion complète d'un mélange : au refroidissement on note souvent une surfusion importante. La cristallisation se produit alors de façon "explosive" et la courbe différentielle est du type représenté sur la figure C 4. Une courbe analogue, mais en général moins verticale, est celle d'un mélange vitreux subissant une dévitrification brutale.

La formule (7) est toujours valable dans ce cas ; la chaleur de transformation est proportionnelle à l'aire du pic. Mais dans ce cas, la hauteur h du pic donne également une mesure de l'effet thermique. On a en effet $\Delta_R = h = L/C_1$ puisque le dégagement de chaleur est pratiquement instantané.

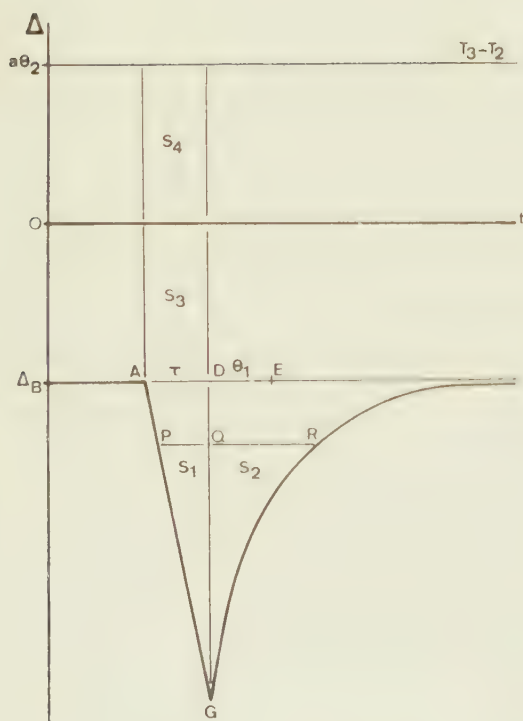


Figure C3

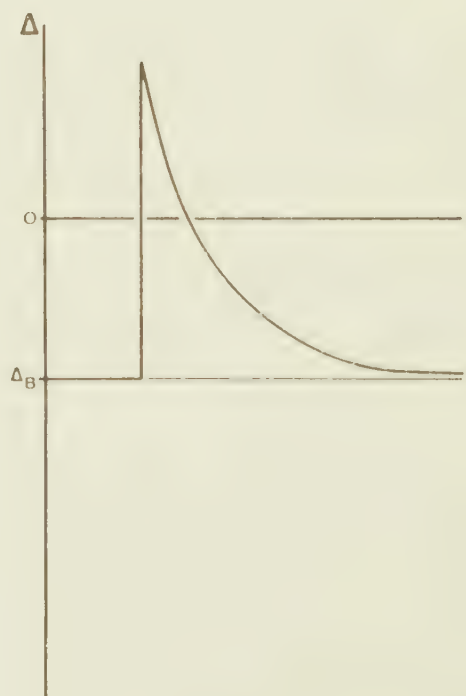


Figure C4

Les théories passent en général sous silence le cas, pourtant courant, du changement de ligne de base. Il s'interprète dans notre modèle par un changement de la chaleur spécifique C_1 , donc de la constante de temps θ_1 après le phénomène. L'écart sera donc en général plus important après une fusion qu'après une transformation en phase solide. Il faut évaluer l'effet thermique, et cela est possible dans le cas d'un invariant (Figure C 5).

Soit θ_1^* la nouvelle constante de temps. La nouvelle ligne de base est $\Delta_B^* = a (\theta_2 - \theta_1^*)$. On a toujours :

$$L/K_1 = a \tau^2 / 2 + a \tau \theta_1 = S_1 + a \theta_1 \tau$$

Si nous appelons S_2^* la nouvelle valeur de "l'aire du retour exponentiel" on n'a plus $L/K_1 = S_1 + S_2^*$, car

$$S_2^* = \Delta_{R \max}^* \cdot \theta_1^* = [a \tau - a (\theta_1^* - \theta_1)] \theta_1^*$$

Soit E l'instant où la hauteur Δ_R^* par rapport à la nouvelle ligne de base est égale à $\Delta_{R \max}^* / e$. On a $DE = \theta_1^*$. Par ailleurs, $AB = a(\theta_1^* - \theta_1)$, et $AD = \tau$.

Les aires S_1 et S_2^* sont prises en valeur absolue. On suppose que la forme de pic est conservée c'est à dire que la nouvelle ligne de base ne se trouve pas au-delà du sommet du pic.

Evaluons $\overline{GC}$:

$$\begin{aligned} \overline{GC} &= \overline{GD} + \overline{DC} = a \tau + \overline{C-D} \\ &= a \tau + a (\theta_2 - \theta_1^*) - a (\theta_2 - \theta_1) \\ &= a \tau + a (\theta_1 - \theta_1^*) \end{aligned}$$

La condition s'écrit : $\overline{GC} > 0$, soit $\theta_1^* - \theta_1 < \tau$

$$\begin{aligned} S_2^* &= \overline{GC} \theta_1^* = a \tau \theta_1^* + a \theta_1^* (\theta_1 - \theta_1^*) \\ &= a \tau \theta_1 + a \tau (\theta_1^* - \theta_1) + a \theta_1^* (\theta_1 - \theta_1^*) \end{aligned}$$

Définissons les surfaces orientées suivantes, toutes deux positives dans le cas de la figure C5, où l'on a supposé $\theta_1^* > \theta_1$:

$$S_5 = ABCD = \tau \overline{CD} = a \tau (\theta_1^* - \theta_1)$$

$$S_6 = DCEF = \theta_1^* \overline{CD} = a \theta_1^* (\theta_1^* - \theta_1)$$

On a alors :

$$S_2^* = a \tau \theta_1 + S_5 - S_6$$

$$\text{Donc: } L/K_1 = S_1 + S_2^* + S_6 - S_5$$

On dispose ainsi, au prix d'une construction relativement simple, d'un moyen d'évaluation en cas de changement de ligne de base.

Ce point étant précisé, nous supposerons à nouveau dans la suite de l'exposé que $\theta_1^* = \theta_1$, c'est-à-dire que la chaleur spécifique de l'échantillon reprend sa valeur initiale après le phénomène.

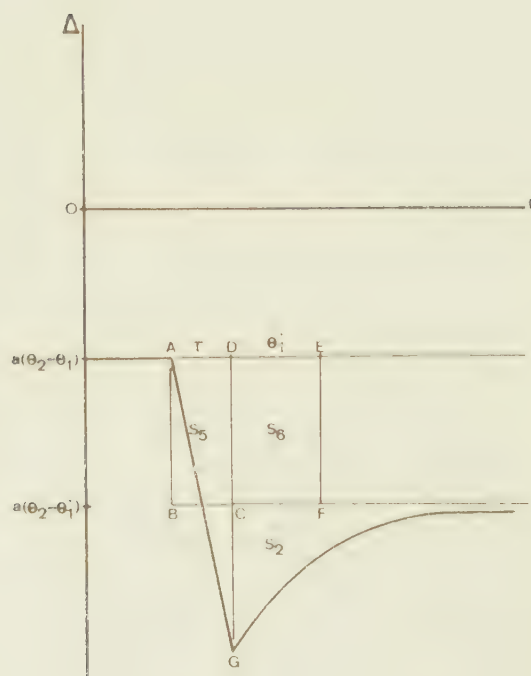


Figure C5 - Changement de ligne de base

APPLICATION A L'ANALYSE DIRECTE.

La théorie qui vient d'être faite peut-être utile pour l'exploitation des courbes de l'analyse thermique directe employée seule. En premier lieu, il semble bien qu'on n'a pas encore songé à utiliser l'aire comprise entre une courbe expérimentale d'analyse directe et la droite théorique, facile à tracer, qu'on observerait en l'absence d'accident thermique. Or cette aire présente tous les caractères d'une aire de pic différentiel, et peut donc être utilisée - tout au moins si le retour après le phénomène tend vers la "base" inclinée que constitue la droite théorique - pour une meilleure évaluation des effets thermiques.

L'évaluation d'une telle aire peut aussi présenter quelque intérêt si l'on doit exploiter les signaux provenant d'un appareillage différentiel à l'aide d'un enregistreur à une seule piste. Il est alors possible de matérialiser cette aire en commutant périodiquement l'enregistreur de signal direct au signal différentiel. Cela se réalise très simplement à l'aide d'un multivibrateur suivi d'un relais.

D'ailleurs la formule (10), exprimant pour la première fois en fonction de la durée du phénomène l'effet thermique d'un invariant, permet d'avoir une idée claire de l'erreur commise dans l'utilisation traditionnelle des longueurs de palier pour le tracé des graphiques de Tamman. En effet, à la "longueur" τ , s'oppose la valeur exacte $\tau^2 + 2\theta_1\tau$. On voit immédiatement que les diagrammes seront déformés dans la première évaluation. D'autre part, la formule offre la possibilité d'évaluer par le calcul l'effet thermique au prix d'une évaluation de la constante de temps θ_1 .

Cela pourra être utile également en analyse différentielle chaque fois que le retour du pic sera inutilisable, par exemple s'il est perturbé par l'intervention immédiate d'un autre phénomène. L'aire S_1 est quelquefois prise comme mesure de l'effet thermique ; mais elle est proportionnelle à τ^2 et cette façon de procéder est donc incorrecte.

Il faut ajouter à S_1 le terme $a\theta_1 \tau = h \theta_1$, h étant la hauteur du pic différentiel et θ_1 la constante de temps de l'appareil. C'est d'ailleurs l'application au cas de l'invariant de la formule générale (8).

On n'a pas eu l'occasion d'appliquer les suggestions concernant l'analyse directe dans le présent travail puisqu'on y a systématiquement réalisé des montages différentiels symétriques ou non. L'application de la formule peut être réalisée pratiquement de la façon suivante : soit un témoin fictif ayant les mêmes propriétés thermiques que l'échantillon de l'analyse directe, mais ne subissant pas de transformation ; son évolution est matérialisée par la "ligne de base inclinée" du signal direct. Définissons un "signal différentiel fictif" comme la distance verticale entre la courbe directe et sa ligne de base inclinée. On peut alors restituer une courbe différentielle fictive à partir de la courbe directe. La précision sera bonne si l'accident thermique est important ; on pourra par exemple se placer au maximum d'un invariant. Le logarithme du signal différentiel noté sur un graphique en fonction du temps (figure C 2) permet, on l'a vu, d'obtenir la constante de temps θ_1 de l'appareil ; cette constante variera peu pour une catégorie homogène de mélanges si l'on a soin de maintenir constante la masse du produit d'une expérience à l'autre. On pourra ainsi évaluer le terme correctif en $\tau \theta_1$ qui conduira à la valeur correcte de l'effet thermique.

THEORIE AVEC COUPLAGE.

Faisons maintenant intervenir le couplage. Pour alléger les calculs, et mieux faire apparaître l'influence de la liaison entre les cellules, nous supposons $K_1 = K_2 = K$ (équilibre des coefficients d'échange) d'où $r_1 = r_2 = r = k/K$.

Le système (1) s'écrit alors :

$$(11) \quad \begin{aligned} \theta_1 T'_1 + (1+r) T_1 - r T_2 &= T_3 + \varphi/K \\ \theta_2 T'_2 + (1+r) T_2 - r T_1 &= T_3 \end{aligned}$$

En supposant une loi de chauffe $T_3 = at$ la solution de régime permanent s'écrit :

$$\begin{aligned} T_1 &= at - \frac{a \theta_1 (1+r) + a \theta_2 r}{1+2r} = at - \delta_1 \\ T_2 &= at - \frac{a \theta_2 (1+r) + a \theta_1 r}{1+2r} = at - \delta_2 \\ \text{d'où } \Delta_B &= a \frac{(\theta_2 - \theta_1)}{1+2r} \end{aligned}$$

Comme on pouvait s'y attendre, le couplage réduit Δ_B ; un système couplé semblera donc plus équilibré.

L'équation correspondant à (5) est :

$$(12) \quad \theta_1 \Delta' + (1+2r) \Delta + T'_2 (\theta_1 - \theta_2) = \varphi/K$$

Soit en introduisant Δ_R et en posant $\lambda_1 = \theta_1 / (1+2r)$

$$\lambda_2 = \theta_2 / (1+2r) \text{ et } Z = K (1+2r)$$

$$(13) \quad \lambda_1 \bullet \Delta'_R + \Delta_R + (T'_2 - a) (\lambda_1 - \lambda_2) = \varphi/Z$$

Cette équation est formellement analogue à (6). Cependant il existe une différence : du fait du couplage T'_2 n'est plus constant au cours d'un phénomène thermique. Intégrons néanmoins entre l'instant initial et l'instant F :

$$\lambda_1 \left[\Delta_R \right]_0^F + \int_0^F \Delta_R dt + (\lambda_1 - \lambda_2) \left[T_2 - at \right]_0^F = \frac{1}{Z} \int_0^F \varphi dt$$

Le régime permanent étant rétabli en F, le premier terme est nul. Il en est de même du troisième : en F, $T_2 - at$ aura repris sa valeur de régime, $-\delta_2$. Donc :

$$(14) \quad ZS = L$$

On voit que la proportionnalité de l'effet thermique à l'aire du pic subsiste même en cas de couplage, contrairement à ce que pensait Vold (dont l'appareil comportait une régulation de la vitesse d'échauffement du corps de référence, alors qu'il apparaît ici que la condition $T'_2 = a$ n'est pas nécessaire). De plus, la constante de proportionnalité est $Z = K(1 + 2r)$: comme on pouvait le prévoir, la liaison entre les cellules réduit la sensibilité de l'appareil.

En l'absence de phénomène, le système (11) est équivalent à l'équation en Δ :

$$(15) \quad \theta_1 \theta_2 \Delta'' + (\theta_1 + \theta_2)(1 + r) \Delta' + (1 + 2r)\Delta = (\theta_2 - \theta_1)T'_3$$

dont la solution est, si $T'_3 = a$

$$(16) \quad \Delta = a \frac{\theta_2 - \theta_1}{1 + 2r} + G_1 e^{-mt} + G_2 e^{-nt}$$

m et n étant tous deux réels et positifs, et les constantes G_1 et G_2 dépendant des conditions initiales T_{10} et T_{20} . Ainsi, comme précédemment, le signal se stabilise sur une ligne de base après un régime transitoire.

Cas général :

Dans le cas $r_1 \neq r_2$ les relations ci-dessus développées deviennent :

$$\delta_1 = \frac{a \theta_1 (1 + r_2) + a \theta_2 r_1}{1 + r_1 + r_2}$$

$$\delta_2 = \frac{a \theta_2 (1 + r_1) + a \theta_1 r_2}{1 + r_1 + r_2}$$

$$\Delta_B = a (\theta_2 - \theta_1) / (1 + r_1 + r_2)$$

$$(12') \quad \theta_1 \Delta'_1 + (1 + r_1 + r_2) \Delta + T'_2 (\theta_1 - \theta_2) = \varphi / K_1$$

$$(14') \quad Y S = L \quad \text{avec } Y = K_1 (1 + r_1 + r_2)$$

$$(15') \quad \theta_1 \theta_2 \Delta'' + [\theta_1 (1 + r_2) + \theta_2 (1 + r_1)] \Delta' + (1 + r_1 + r_2) \Delta = a(\theta_2 - \theta_1)$$

L'allure des phénomènes est inchangée. La règle de l'aire du pic est toujours valable.

Etude du régime transitoire :

Considérons maintenant à part le régime transitoire qui apparaît dans l'équation (16). C'est la solution du système (11) privé de ses seconds membres. Elle s'écrit en introduisant des constantes de temps γ_1 et γ_2 :

$$\Delta = G_1 e^{-t/\gamma_1} + G_2 e^{-t/\gamma_2}$$

Les solutions transitoires en T_1 et T_2 ont la même forme et les mêmes constantes de temps.

γ_1 et γ_2 sont les solutions de l'équation :

$$(1 + 2r) \gamma^2 - (1 + r) (\theta_1 + \theta_2) \gamma + \theta_1 \theta_2 = 0$$

On sait déjà - c'est un résultat général de la théorie des systèmes couplés - que la liaison aura pour effet d'éloigner les constantes de temps l'une de l'autre, comme elle le fait pour les périodes propres des systèmes oscillants.

En fait, ce qui est intéressant, c'est d'apprécier la variation des constantes de temps en fonction du taux de couplage, et à partir des valeurs θ_1 et θ_2 , en tenant compte de l'équilibre plus ou moins parfait de la réalisation expérimentale.

C'est pourquoi on introduit les grandeurs sans dimensions suivantes :

-coefficient d'équilibrage $s = \theta_2 / \theta_1$, de valeur 1 si le système est parfaitement équilibré.

- rapport $x = \gamma / \lambda_1 = \gamma (1 + 2r) / \theta_1$

les valeurs de ce rapport sont 1 et s si le système n'est pas couplé.

Le choix de cette variable est suggéré par le cas particulier de résolution immédiate, du système équilibré ($\theta_1 = \theta_2 = \theta$; $s = 1$).

Le système (11) sans second membre donne en effet immédiatement si $\theta_1 = \theta_2$:

$$\Sigma = \Sigma_0 e^{-t/\theta}$$

$$\Delta = \Delta_0 e^{-t/\lambda}$$

en posant $\Sigma = T_1 + T_2$; l'équation en Δ est découplée et fait intervenir la constante de temps unique $\lambda = \theta / (1 + 2r)$. L'aire du pic et l'écart de base, rappelons-le, sont réduits, quel que soit s, dans le même rapport $1 + 2r$.

Revenons au cas général. Les solutions de l'équation:

$$(17) \quad x^2 - (1 + r)(1 + s)x + s(1 + 2r) = 0$$

conduisent aux constantes de temps.

Les valeurs numériques de x_1 et x_2 ont été calculées sur ordinateur en fonction des caractéristiques r et s de l'ensemble appareillage - substances étudiées. Les résultats apparaissent dans les tableaux C 1.

On a vu dans la théorie sans couplage qu'après un accident thermique le retour exponentiel ne dépend que de θ_1 , car dans ce cas le régime de T_2 n'est pas perturbé. Il n'en est pas de même ici, et le retour comprendra, outre le terme "ordinaire" en γ_1 , un terme "extraordinaire" en γ_2 dû à l'écart de T_2 par rapport à son régime. L'évaluation de l'importance relative de ces termes en fonction de l'écart de témoin, et l'étude de la forme modifiée du signal différentiel notamment dans le cas de l'invariant, restent à faire. Les résultats déjà démontrés - maintien d'une ligne de base horizontale et de la règle de l'aire du pic - sont en faveur de la validité du modèle sans couplage pour l'interprétation des phénomènes. Les données expérimentales qui vont suivre vont dans le même sens.

VALEURS DE X1

R	S=0	S=0.5	S=1.0	S=1.5	S=2.0
0.0	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.1	1.100	1.109	1.200	1.074	1.082
0.2	1.200	1.232	1.400	1.113	1.137
0.3	1.300	1.363	1.600	1.134	1.174
0.4	1.400	1.500	1.800	1.148	1.200
0.5	1.500	1.640	2.000	1.157	1.219
0.6	1.600	1.783	2.200	1.163	1.234
0.7	1.700	1.927	2.400	1.168	1.245
0.8	1.800	2.073	2.600	1.172	1.254
0.9	1.900	2.219	2.800	1.175	1.262
1.0	2.000	2.366	3.000	1.177	1.268
1.1	2.100	2.513	3.200	1.179	1.273
1.2	2.200	2.661	3.400	1.181	1.278
1.3	2.300	2.809	3.600	1.182	1.281
1.4	2.400	2.958	3.800	1.183	1.285
1.5	2.500	3.106	4.000	1.184	1.288
1.6	2.600	3.255	4.200	1.185	1.290
1.7	2.700	3.404	4.400	1.186	1.293
1.8	2.800	3.553	4.600	1.187	1.295
1.9	2.900	3.702	4.800	1.188	1.297
2.0	3.000	3.851	5.000	1.188	1.298

VALEURS DE X2

R	S=0	S=0.5	S=1.0	S=1.5	S=2.0
0.0	0.0	0.500	1.000	1.500	2.000
0.1	0.0	0.541	1.000	1.676	2.218
0.2	0.0	0.568	1.000	1.887	2.463
0.3	0.0	0.587	1.000	2.116	2.726
0.4	0.0	0.600	1.000	2.352	3.000
0.5	0.0	0.610	1.000	2.593	3.281
0.6	0.0	0.617	1.000	2.837	3.566
0.7	0.0	0.623	1.000	3.082	3.855
0.8	0.0	0.627	1.000	3.328	4.146
0.9	0.0	0.631	1.000	3.575	4.438
1.0	0.0	0.634	1.000	3.823	4.732
1.1	0.000	0.637	1.000	4.071	5.027
1.2	0.000	0.639	1.000	4.319	5.322
1.3	0.000	0.641	1.000	4.568	5.619
1.4	0.000	0.642	1.000	4.817	5.915
1.5	0.0	0.644	1.000	5.066	6.212
1.6	0.000	0.645	1.000	5.315	6.510
1.7	0.000	0.646	1.000	5.564	6.807
1.8	0.000	0.647	1.000	5.813	7.105
1.9	0.000	0.648	1.000	6.062	7.403
2.0	0.0	0.649	1.000	6.312	7.702

VERIFICATION EXPERIMENTALE DE CERTAINS RESULTATS.

Une série d'essais a été effectuée avec l'appareillage basse température, en vue d'étudier l'influence de la variation de la vitesse d'échauffement sur le signal différentiel. Le phénomène choisi était la fusion du thymol. Conformément à la théorie qui vient d'être développée, l'aire du pic différentiel, qui présentait des fluctuations assez importantes d'une expérience à l'autre, ne paraît pas néanmoins influencée par la variation de la vitesse d'échauffement ; en revanche, la hauteur de pic croît rapidement avec la température, conformément aux prévisions (Tableau C 2). Il en est de même de la ligne de base Δ_B .

$\frac{a}{^\circ\text{C/h}}$	S	h	Δ_B
1,8	349	4,1	0,8
5,2	321	9,5	1
9,1	364	14,5	1,5
13,0	313	15,7	1,7
17,7	307	20	2
20,8	318	25	3
28,6	386	35	4
36,6	381	43	5

Tableau C 2 - Influence de la vitesse d'échauffement a sur l'aire S et la hauteur h du pic différentiel, ainsi que sur sa "ligne de base" Δ_B .

Les valeurs expérimentales qui apparaissent dans le tableau C 3 et qui se rapportent au système eau-chlorure de strontium, permettent de juger la méthode de la "largeur du pic" proposée dans ce travail, en comparant la grandeur hl et la surface S mesurée directement. La valeur moyenne du rapport hl/S pour dix huit pics correspondant à quatre invariants différents est de $1,55 \pm 0,10$, en bon accord avec la valeur théorique 1,60. Pour l'usage des valeurs relatives des aires dans les graphiques de Tammann ce n'est d'ailleurs pas la valeur exacte du rapport qui est importante, mais sa constance. Compte tenu de l'imprécision des mesures d'aires, ce résultat montre l'intérêt pratique du modèle proposé et spécialement de l'analyse qui est faite du cas particulier de l'invariance.

% pondéral	Invariant	hl cm ²	S cm ²	hl/S
98	C	9,96	6,06	1,65
946	C	13,1	8,25	1,59
89,8	C	6,38	4,37	1,46
-	B	8,52	5,55	1,54
86	A	6,7	4,37	1,53
-	B	4,77	3	1,59
-	C	3,74	2,5	1,50
81,5	A	12,6	8,75	1,45
-	B	3,3	2	1,65
-	C	2,17	1,31	1,64
-	T	5,6	3,87	1,45
75	A	8,28	5,37	1,54
-	B	0,6	3,75	1,60
70	T	8,46	5,37	1,57
-	A	5,13	3,5	1,47
65	T	12	7,8	1,54
-	A	2,12	1,31	1,62
59,4	T	18,4	12,2	1,50

Tableau C 3 - Méthode de la largeur de pic. Résultats expérimentaux.

II - PARTIE EXPERIMENTALE

D - Appareillage d'analyse thermique différentielle à basse température	Page 41
E - Appareillage d'analyse thermique différentielle en tube scellé	Page 45
F - Appareillage d'analyse thermique différentielle sous pression	Page 47
G - Techniques de cristallisation	Page 51
H - Système eau-bromure de lithium	Page 55
J - Système eau-peroxyde d'hydrogène	Page 65
K - Système eau-chlorure de baryum	Page 69
L - Système eau-chlorure de strontium	Page 73

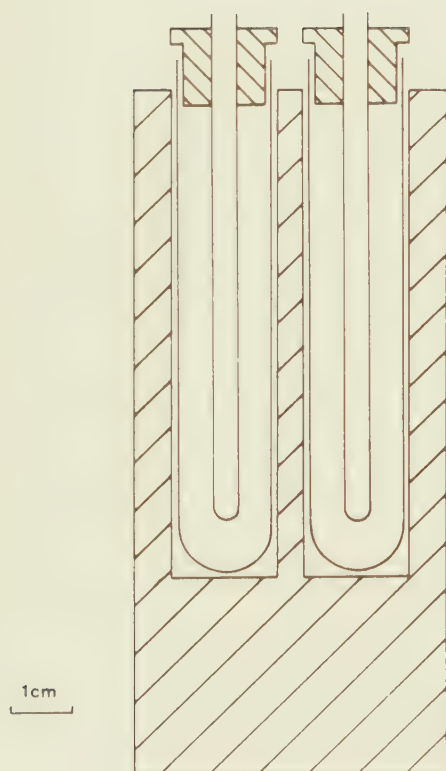


Figure D1

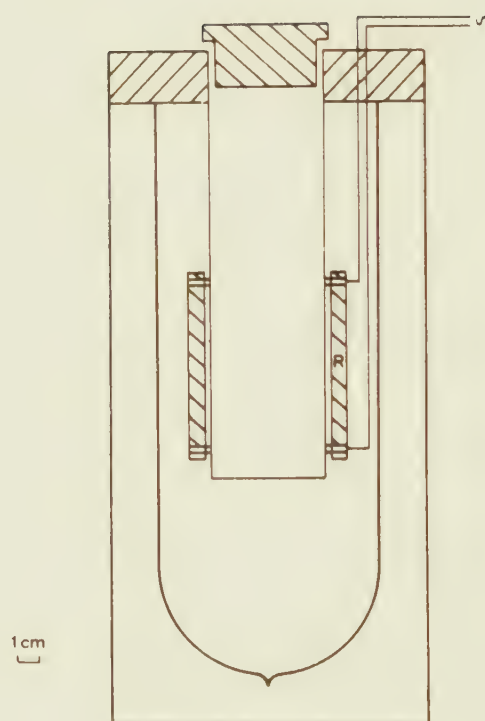


Figure D2

APPAREILLAGE D'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE A BASSE TEMPERATURE.

Cet appareillage est inspiré des réalisations de Vuillard (12). Il permet l'analyse thermique à l'échauffement entre la température de l'azote liquide (-196°C) et $+100^{\circ}\text{C}$. On a cherché à obtenir une loi de chauffe linéaire.

Un bloc de cuivre (figure D 1) comporte deux cavités symétriques contenant le tube laboratoire et le tube témoin. Ceux-ci sont en verre Pyrex et pourvus de bouchons de caoutchouc traversés par des gaines de verre tubulaire destinées à recevoir des couples thermoélectriques. L'extrémité des gaines de verre est une sphère soufflée à paroi mince pour assurer une bonne transmission de la chaleur.

Le four (figure D 2) comprend un tube de verre à fond plat, de diamètre légèrement supérieur à celui du bloc, et entouré de douze résistances chauffantes en carbone aggloméré (résistance $4000\ \Omega$, 4 w , d'un modèle anciennement utilisé en électronique). L'ensemble est placé dans un vase de Dewar de deux litres de capacité. Un auto-transformateur fournit une tension alternative qui alimente les résistances, montées en parallèle. On peut ainsi régler à volonté la vitesse d'échauffement. La valeur choisie est généralement de $50^{\circ}/\text{h}$, ce qui correspond à une tension de chauffage de 40 V .

La puissance électrique fournie étant constante ($P = V^2/R$) le four sera linéaire si le système est parfaitement isolé, ce dont l'emploi d'un vase de Dewar fournit une bonne approximation. Cependant, en fait, les pertes ne sont pas nulles.

La vitesse d'échauffement peut s'écrire dans ces conditions :

$$a = T/dt = V^2 / RJC + K (T_a - T)/C \quad ^{\circ}\text{C} / \text{seconde.}$$

Ta étant la température ambiante, C la capacité calorifique du four, J l'équivalent de la calorie et K le coefficient d'échange régissant les pertes. On voit que l'échauffement tend à se ralentir quand la température croît. L'augmentation des chaleurs spécifiques joue dans le même sens. Aussi, si l'on emploie, comme c'est en général le cas, une résistance métallique (fil bobiné), le coefficient de température positif de celle-ci aggrave les effets précédents. Cela explique le choix dans un but de compensation des résistances de carbone dont le coefficient de température, d'ailleurs faible, est négatif.

Les résultats pratiques sont satisfaisants : on a ainsi réalisé, sans dispositif de régulation, un four à montée linéaire.

La mesure électrique des forces électromotrices fournies par les couples cuivre-constantan est effectuée à l'aide d'un enregistreur potentiométrique à deux pistes (MECI $X_1 X_2$). Le montage électrique des couples est généralement celui décrit plus loin pour l'appareil d'analyse thermique différentielle sous pression. La plus grande sensibilité de l'enregistreur 1 mV pour toute l'échelle, utilisée pour l'analyse différentielle, correspond alors à 40 μ V par cm, soit un degré par cm avec le couple employé. La courbe d'analyse directe laisse apprécier le 1/10 de °C. Dans certains cas (système $H_2O-H_2O_2$) où il était nécessaire d'observer des accidents différentiels peu importants, on a utilisé un montage comportant cinq couples en série pour augmenter la sensibilité. Par la suite, et notamment pour des essais d'analyse dérivée, on a disposé d'un amplificateur MECI dont la plus forte sensibilité correspond à 50 μ V pour toute l'échelle.

Les points de référence ("soudures froides") pour la mesure des températures ont été réalisés d'abord à l'aide de glace fondante, et par la suite à l'aide de thermostats spéciaux donnant une température stabilisée voisine de 40°C.

L'utilisation de cet appareillage est simple. Le tube laboratoire, contenant en moyenne 7 cm³ du mélange étudié, et le tube té-

moins - contenant un corps inerte qui est généralement la paraffine ou le chlorure de potassium - sont placés dans le bloc qui est refroidi par immersion dans l'azote liquide. Le four est par ailleurs refroidi en y versant le même agent réfrigérant. Lorsque les températures sont stabilisées on procède à l'expérience. La figure D 3 donne un exemple des courbes expérimentales obtenues.



Figure D 3 - Courbes expérimentales

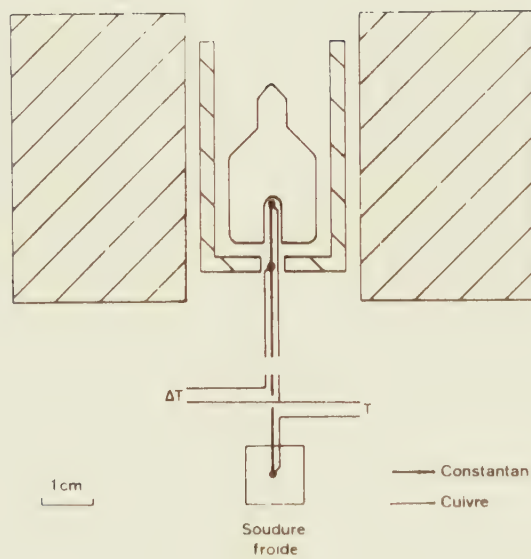


Figure E1

APPAREILLAGE D'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE EN TUBE SCELLE

Dans l'étude des hydrates inférieurs du bromure de lithium, il était nécessaire de faire des mesures d'analyse thermique différentielle sous pression.

A cet effet, un appareillage d'analyse thermique en tube scellé dû à Mme Carbonnel a été modifié très simplement pour fonctionner en analyse différentielle.

On peut voir sur la figure E 1 la forme particulière du tube scellé à "doigt de gant" inférieur laissant passer le couple thermo-électrique et le montage différentiel particulier utilisé. On a là un exemple d'utilisation d'un dispositif différentiel asymétrique. Les résultats se sont montrés satisfaisants, malgré la ligne de base plus écartée, prévue par la théorie.

Notons que dans les débuts de l'étude du binaire eau-chlorure de baryum un montage similaire a été expérimenté sur une bombe d'analyse thermique de type classique (figure F 1). Un second couple "Thermocoax" mesurait la température du corps de bombe. L'écart de ligne de base s'est montré dans ce cas plus gênant ; la stabilisation était par suite lente à se produire après le début de l'échauffement ; d'ailleurs les problèmes d'espace nuisible rendaient l'étude impossible par ces moyens. C'est ce qui a rendu nécessaire la mise au point de l'appareillage symétrique décrit plus loin.

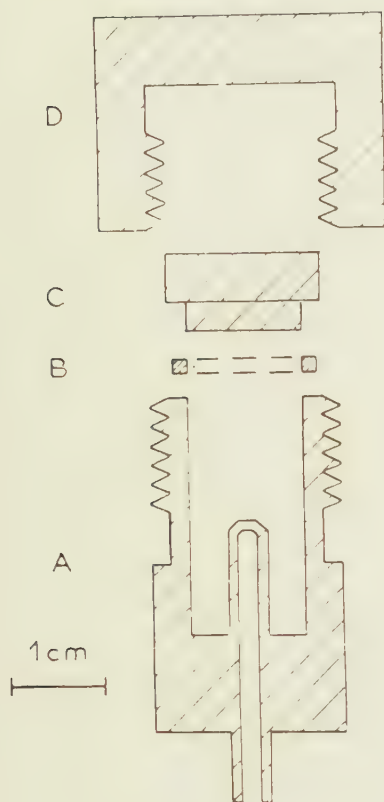


Figure F1

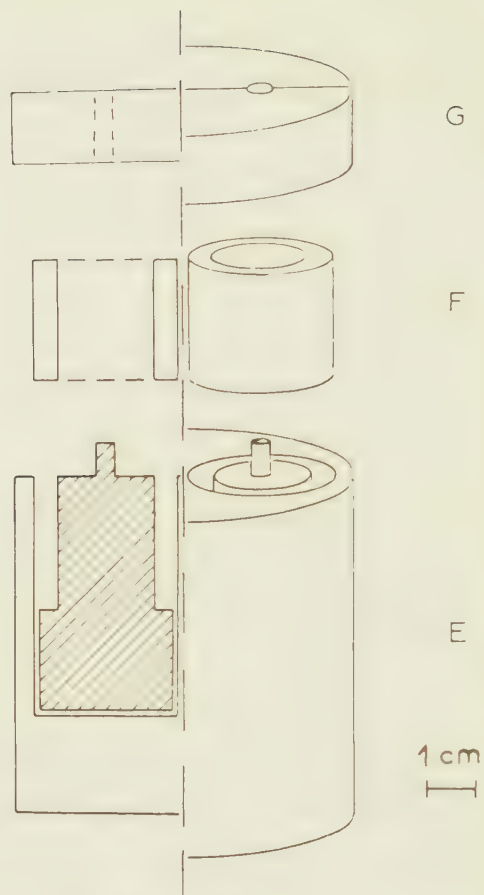
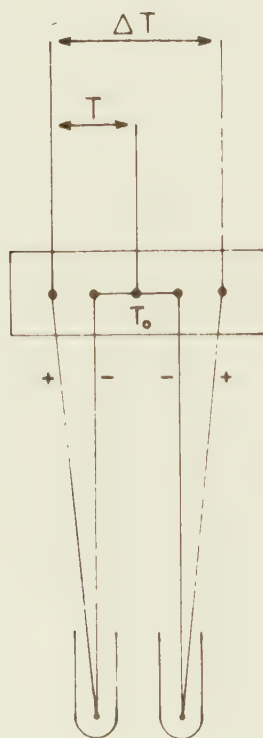


Figure F2



Soudures
Froides

Tube Tube
Laborat. Témoin

Figure F3

APPAREILLAGE D'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE SOUS PRESSION

Les appareils d'analyse thermique sous pression, communément appelés bombes (figure A 3), comportent généralement une partie inférieure (corps) à cavité cylindrique contenant le produit à analyser et une partie supérieure formant couvercle et portant la gaine protège-couple. La jonction étanche entre ces deux parties est assurée grâce à un joint de cuivre et l'assemblage, dans les modèles les plus simples, par un chapeau taraudé que l'on peut visser fortement sur le corps de bombe.

Avec une telle disposition, il est difficile d'éviter l'existence d'un espace vide entre le couvercle et la surface du mélange contenu dans la bombe. De plus, on ne peut tasser le produit comme il conviendrait car la gaine protège-couple doit pouvoir s'enfoncer dans la masse de mélange lorsqu'on place le couvercle. Il en résulte un espace nuisible supplémentaire entre les grains du produit, ainsi qu'une mauvaise conductibilité thermique et des affaissements en cours d'expérience ; ces derniers peuvent provoquer des accidents parasites sur la courbe d'analyse thermique.

L'espace nuisible présente d'autres inconvénients : ainsi, lors de l'échauffement, le constituant volatil du système étudié se sépare en partie pour constituer dans l'espace nuisible une phase gazeuse dont la masse augmente en même temps que la tension de vapeur. La composition de l'ensemble des phases condensées qui se trouvent au voisinage du couple est donc modifiée de façon difficile à apprécier . Par exemple, dans le cas des mélanges eau-sel pauvres en eau, on peut arriver à une complète déshydratation interne du mélange dès 150°C par exemple, ce qui perturbe les graphiques de Tammann et empêche d'observer les phénomènes qui pourraient se produire à des températures plus élevées.

L'appareil à réaliser devait permettre l'analyse différentielle, et supprimer l'espace nuisible. La solution adoptée consiste à utiliser deux bombes d'analyse thermique de petites dimensions et à les grouper en un montage différentiel. Il a fallu préalablement concevoir un nouveau modèle de bombe.

Bombe sans espace nuisible .

La figure F 1 montre la nouvelle bombe d'analyse thermique, figurée dans sa position de remplissage. On voit que le corps - partie A - comporte la gaine protégé-couple. Il est obturé par un couvercle C. Un joint de cuivre B assure l'étanchéité. Le tout est assemblé fortement à l'aide du chapeau taraudé - partie D - ; les pièces A, C, D, sont réalisées en acier inoxydable. On voit qu'il est facile, dans cette position, de tasser le contenu de la bombe à l'aide d'une presse, ce qui réduit l'espace nuisible intergranulaire. On ajuste la quantité de produit de telle sorte que le mélange soit au contact du couvercle, ce qui annule pratiquement l'espace nuisible supérieur.

Montage différentiel.

La figure F 2 représente l'appareillage complet d'analyse thermique différentielle. La moitié gauche de cet appareillage est représentée en coupe. Il s'agit d'un bloc d'aluminium E comportant deux cavités symétriques, où sont logées les deux bombes identiques contenant respectivement le mélange étudié et un corps de référence - en général le chlorure de potassium dans nos expériences. La position des bombes dans l'appareil est inverse de celle du remplissage. Les bagues cylindriques F et le couvercle des deux parties G, assurent le contact thermique et la répartition symétrique des températures.

Le dispositif d'échauffement comprend un four Adamel avec sa régulation dont le principe est dû à Chevenard. Ce dispositif d'asservissement comprend un mouvement d'horlogerie actionnant une came cylindrique amovible graduée en temps et température ; celle-ci actionne, par l'intermédiaire d'un palpeur, un relais com-

mandant la chauffe. On peut, en réalisant une came appropriée, obtenir toute loi d'échauffement compatible avec les caractéristiques du four, et notamment une montée linéaire. La vitesse choisie était généralement de 150°C/h . Le seul inconvénient de ce système est que, fonctionnant par "tout ou rien", il risque d'induire, à chaque coupure, dans les fils des thermocouples, des parasites qui perturbent la courbe différentielle. Il est donc nécessaire d'interposer un blindage (toile métallique prise à la masse) entre le bloc et la paroi intérieure du four.

La mesure des températures est assurée par des thermocouples sous gaine métallique souple "Thermocoax". L'ensemble de l'appareillage étant prévu pour fonctionner jusqu'à 500°C , on a choisi le couple Nickel-Chrome-Nickel allié. Un chronorupteur coupe automatiquement le chauffage et permet d'enregistrer pendant la nuit les courbes correspondant au refroidissement spontané, très lent, du four.

La figure F 3 montre le montage électrique utilisé pour obtenir, à l'aide de deux soudures chaudes seulement, les courbes d'analyse thermique directe et différentielle. Ce montage, où les circuits T et ΔT ne sont pas isolés l'un de l'autre, se justifie par le fait que les deux forces électromotrices sont mesurées par un appareil enregistreur potentiométrique appliquant une méthode d'opposition.

Les courbes expérimentales obtenues (figure F 4) sont caractérisées par leur dérive faible et des pics très nets. Les accidents A, B, C, que l'on voit sur cette figure à l'échauffement, se retrouvent au refroidissement (Figure F5) avec un retard qui explique l'aspect "balistique" de certains des pics observés. Le refroidissement étant très lent, on a dû supprimer sur la figure F 6 une partie non significative de la courbe expérimentale. Le fait que les pics se retrouvent au refroidissement montre bien que l'espace nuisible est

très réduit. En effet, dans le cas contraire, une condensation se produit dans l'espace nuisible, d'où ségrégation et disparition des phénomènes .

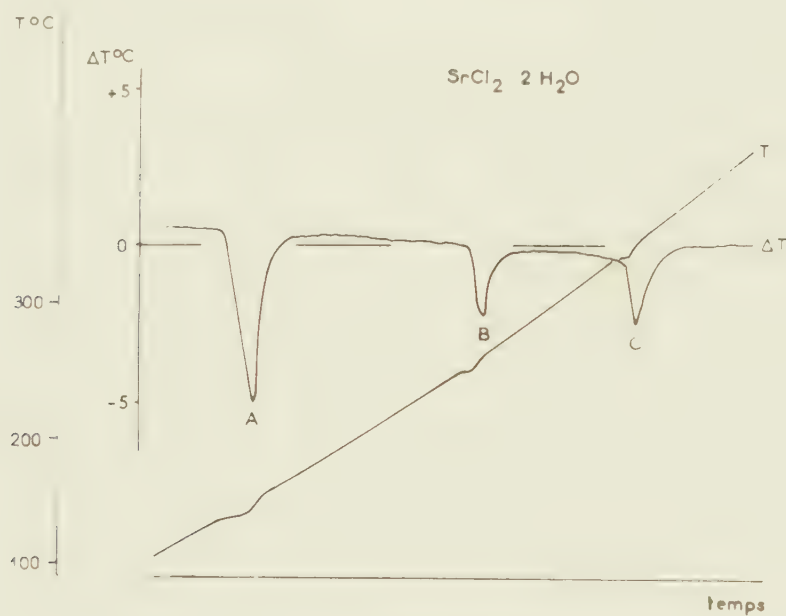
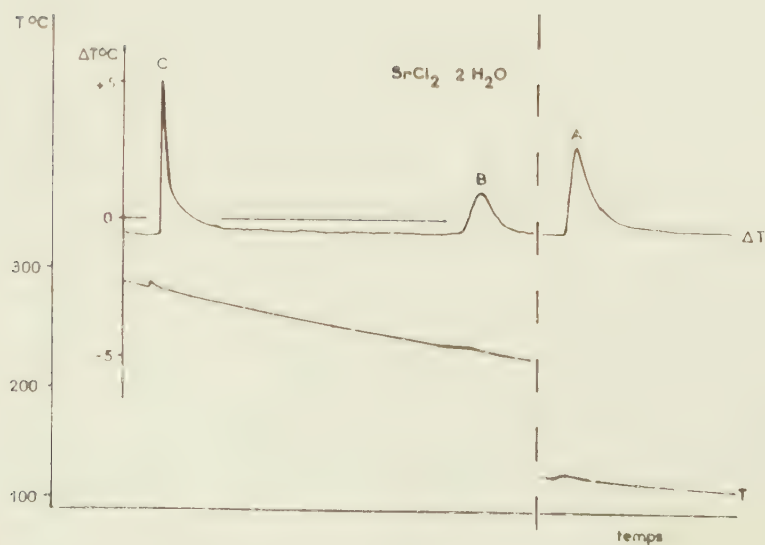


Figure F4 - Courbes à l'échauffement



TECHNIQUES DE CRISTALLISATION

Nous avons vu que dans une large zone de compositions - généralement entre 25 et 40 % - le refroidissement rapide de certaines solutions aqueuses jusqu'à la température de l'azote liquide aboutissait à la formation d'un verre. Pour les compositions hypoeutectiques la glace apparaît certes, mais noyée dans un solide vitreux. Le mélange présente alors un aspect cireux caractéristique.

Il s'agit donc de mettre en oeuvre des techniques permettant d'obtenir la cristallisation des phases solides qui n'apparaissent pas spontanément par refroidissement. Nous envisagerons successivement les diverses possibilités.

Echauffement lent.

Le phénomène de surfusion peut être dû au fait que la zone de formation des germes est au-dessous de celle où la vitesse de cristallisation est appréciable. Il suffit alors de réchauffer lentement le mélange, où les germes se sont formés au refroidissement pour obtenir une cristallisation. Celle-ci se manifeste par un dégagement de chaleur (recalescence), c'est-à-dire par une brusque montée des courbes d'analyse thermique (Figure B 1).

En général la masse cristalline ainsi obtenue est en équilibre imparfait du fait des conditions hasardeuses de la cristallisation. Il est toujours utile, si l'on veut obtenir un palier bien horizontal, de recuire les cristaux obtenus à la température T_c où démarre la recalescence.

Cette méthode s'est avérée suffisante dans le cas des solutions de bromure de lithium. Les températures T_c ont été notées ; les phénomènes de nature cinétique qui leur correspondent ont pu être interprétés dans certains cas.

Vitrification suivie de recuit

On observe expérimentalement (12) que la vitrification préalable favorise la cristallisation en cours d'échauffement. Il semble que cela soit dû à l'existence, dans le liquide de fusion du verre, de nombreux germes provenant peut-être des cristallites de Poray-Koshitz. Il est donc utile, dans l'application de la technique précédente, de pousser le refroidissement jusqu'à l'obtention de l'état vitreux.

Mais dans certains cas l'échauffement lent ne permet pas d'obtenir "en passant" la cristallisation de l'espèce cristalline recherchée, sans doute à cause de la faible vitesse de cristallisation. (Il est intéressant de noter que c'est le cas des solutions de chlorure de lithium (21) qui s'oppose ainsi au bromure). La seule méthode convenable est alors une vitrification suivie d'un recuit à la température de maximum de vitesse. On obtient alors en un ou deux jours en moyenne, la cristallisation complète. Remarquons en passant que l'analyse thermique différentielle nous permet d'apprécier aisément le degré de cristallisation. En effet, si la cristallisation est complète, l'accident de transformation vitreuse disparaît, et l'on peut apprécier cette disparition aisément grâce à une brève expérience d'échauffement aux environs de T_g avec une forte sensibilité différentielle permettant d'apprécier le moindre résidu vitreux.

Encore faut-il trouver la température de maximum de vitesse. Pour cela on doit au début opérer par tâtonnement en effectuant des recuits (après vitrification) à diverses températures et en suivant l'échauffement du mélange recuit. On arrive en général à obtenir ainsi sinon une cristallisation totale, du moins une recalescence légère dont on note la température T_c . Cette température est proche du maximum de vitesse : un nouveau recuit à T_c donne alors une cristallisation totale. On constate que T_c varie généralement peu avec la concentration pour une phase solide donnée : on peut donc obtenir cette phase dans tout le domaine de composition où elle apparaît avec la même température de recuit T_c .

Ensemencement.

Lorsqu'on fait l'analyse thermique au refroidissement, les méthodes précédentes sont inapplicables puisque l'on part d'une phase liquide. On en est alors réduit, si le mélange reste surfondu, à provoquer la cristallisation par des moyens hétérogènes. Ainsi Huttig ensemencait les solutions avec des cristaux du sel anhydre (31). Moran (55) utilisait pour cela des parcelles de solutions solidifiées dans l'azote liquide au bout d'une baguette. Il pratiquait également l'ensemencement par choc, en agitant la solution à l'aide d'une baguette de verre refroidie dans l'azote liquide.

Lorsqu'on opère à l'échauffement ces techniques peu satisfaisantes (modification de la composition, non-étanchéité des appareils, possibilité de susciter des phases métastables) sont remplacées avantageusement par celles précédemment exposées.

Pratique des recuits.

Il s'agit de maintenir, pendant un temps de un ou plusieurs jours, un mélange contenu dans un tube laboratoire à une température fixe.

Le thermostat le plus simple pour cet usage est une enceinte contenant un corps pur - ou un mélange eutectique - fondant à la température du recuit. Dans le domaine des solutions aqueuses, des points fixes avantageux sont fournis par la fusion du toluène à -95°C et la sublimation de l'anhydride carbonique à -80°C . Les thermostats à régulation, à bain liquide, ont également été utilisés.

AUTRES TECHNIQUES

Les mesures de solubilité ont été effectuées, lorsqu'elles étaient nécessaires, à l'aide d'un appareillage classique : les mélanges biphasés sont contenus dans un tube laboratoire muni d'un agitateur à joint étanche, placé dans un thermostat à bain liquide. L'agitation est maintenue pendant une journée ; on laisse ensuite les cristaux se déposer pendant le même temps. Le liquide est ensuite prélevé à l'aide d'une pipette filtrante comportant à son entrée une pastille de verre fritté. Les prélèvements, au nombre de trois, sont pesés, puis dosés.

L'examen radio cristallographique (diagramme de poudres par transmission) est réalisé sur un appareil Beaudoin muni d'un montage à focalisation et d'un monochromateur à quartz courbé isolant la raie $\text{Cu K}\alpha$. Les échantillons sont souvent hygroscopiques ; aussi les isole-t-on de l'atmosphère en les plaçant entre deux couches de ruban plastique adhésif (paklon).

Un dispositif envoyant, sur la pastille contenant l'échantillon, de l'air réfrigéré par passage dans un serpentin entouré de glace fondante, ou chauffé par passage sur des résistances électriques, a permis de réaliser des diagrammes de poudres à des températures différentes de la température ambiante.

SYSTEME EAU - BROMURE DE LITHIUM

L'étude de ce système fait suite à celle des solutions aqueuses de chlorure de lithium, qui a fait l'objet d'un Diplôme d'Etudes Supérieures (21) et qui a été complétée ultérieurement par d'autres mesures (22, 23). Le premier mémoire important sur le système eau-bromure de lithium semble avoir été celui de Bogorodski (29) ; puis les recherches de Huttig et de ses collaborateurs (30, 31) ont mis en évidence les espèces chimiques (hydrates) actuellement connues. Les travaux postérieurs (32, 33) ont précisé les températures d'invariance et corrigé les valeurs systématiquement trop basses de Huttig (cet abaissement, déjà observé pour le chlorure, est dû, semble-t-il, à l'insuffisante purification des sels de lithium à l'époque). Les derniers travaux sont d'ailleurs incomplets : les mesures de Biancifiori (33) ne dépassent pas 40°C ; celles de Heiks et Garrett (32) s'arrêtent à 0°C . La méthode employée par tous ces auteurs est discutable ; il s'agit de l'établissement du liquidus comme lieu des points de première congélation ; les invariants sont simplement déterminés par l'intersection des branches de solubilité. Dans ces conditions il devenait nécessaire d'entreprendre une étude générale des équilibres liquide-solide du système. Les solutions aqueuses contenant l'ion lithium manifestent une tendance à la surfusion et à la vitrification ; l'étude de ces phénomènes s'imposait afin d'avoir un tableau complet des états condensés dans les mélanges d'eau et de bromure de lithium.

Préparation des mélanges :

Les halogénures de lithium sont très hygroscopiques ; on est donc obligé de les chauffer fortement pour préparer le sel anhydre. Aussi les produits du commerce contiennent-ils souvent une forte proportion de lithine. C'est pourquoi on a renoncé à utiliser le bro-

mure de lithium anhydre. Une solution a été préparée à partir de lithine Merck et d'acide bromhydrique R P, amenée à neutralité et concentrée à chaud. Le dihydrate cristallise au refroidissement ; il est séparé par essorage et conservé en flacons à bouchons rodés. Il sert de base à la préparation des mélanges, dont la composition est contrôlée par dosage .

Appareillage :

On a utilisé pour l'étude de ce système l'appareil d'analyse thermique différentielle à basse température, ainsi que le montage différentiel asymétrique en tube scellé. Les mesures de solubilité ont été faites dans un thermostat à régulation à bain liquide.

Dosages :

On pèse deux à six gouttes de solution à doser dans un pèse-filtre taré. On y ajoute une goutte d'indicateur (solution saturée de chromate de potassium) et on dose par la méthode de Mohr à l'aide d'une solution de nitrate d'argent N/10. Afin de repérer le début du virage avec précision, on utilise une solution témoin non virée contenue dans un récipient de forme analogue à celle du pèse-filtre.

Cette méthode est discutable dans le cas des solutions diluées, car l'apparition de la teinte de virage nécessite une certaine quantité de nitrate d'argent, variable avec le volume du liquide. Elle devient précise dans le cas présent où les solutions sont assez concentrées - entre N/10 et N. Il est important d'utiliser un volume de solution de nitrate d'argent à peu près constant et de faire un essai à blanc qui permet de connaître la correction sur le volume.

Les inconvénients des méthodes de dosage par précipitation - "faux virage" possible du fait de la difficulté d'homogénéiser le contenu de la fiole - sont supprimés par l'emploi d'un agitateur magnétique.

DIAGRAMME DES EQUILIBRES LIQUIDE-SOLIDE.

Il est représenté sur la figure H 1 et le tableau H 1 compare les coordonnées des points remarquables aux déterminations des chercheurs précédents. L'analyse thermique a fourni pour chaque point la température d'invariance, et l'intersection de l'horizontale correspondante avec la courbe de solubilité donne avec précision la composition du liquide invariant. Le tableau H 2 rassemble les résultats des mesures de solubilité, poursuivies de la température de l'eutexie jusqu'à + 138°C.

Il n'apparaît pas de différence appréciable entre ce travail et les mémoires récents au sujet de l'eutexie E. Il faut signaler que, comme on l'a vu pour le chlorure (22, 23) le pentahydrate présente à l'analyse thermique une fusion congruente métastable, F 5. Les coordonnées des transitions du pentahydrate, T 5, et du trihydrate, T 3, apparaissent légèrement modifiées. En revanche la température de la transition T 2 (dihydrate) fournie par la littérature est erronée (32°C au lieu de 42,8°C) et les courbes d'échauffement font apparaître à 33,0°C un phénomène resté jusqu'ici inaperçu : la transformation du monohydrate, TR 1 :



Ce dernier phénomène a une faible thermicité. Le graphique de Tammann construit à partir de l'aire de l'accident différentiel a permis de déterminer l'espèce chimique en jeu. Il permet de plus d'évaluer -après étalonnage de l'appareil par des corps dont la chaleur de transformation est connue - l'effet thermique du phénomène à 3,4 cal/g. A titre de comparaison, pour la transition du dihydrate on mesure une absorption de 49 cal/g. Une autre méthode permet de recouper ce dernier résultat : la mesure de l'abaissement du palier T 2 par l'addition au dihydrate de faibles quantités de lithine ; il est possible de connaître ainsi la constante cryométrique correspondante : $K = 88,3$ (rap-

	HUTTIG	HEIKS	BIANCIFIORI	Ce travail
Eutectique E	- 72°	- 67,5°	- 67,5°	- 67,5°
Glace $\rightarrow$ LiBr,5 H ₂ O	39,1 %	39,3 %	39,3 %	39,07 %
Transition T5	- 53°	- 49°	- 47°	- 51,2°
LiBr,5 H ₂ O $\rightarrow$ LiBr,3 H ₂ O	47,9 %	48,9 %	49,1 %	47,5 %
Fusion congruente F5				- 49,5°
LiBr,5 H ₂ O				49,1 %
Transition T4	+ 4°	+ 5°	+ 4°	+ 2,9°
LiBr,3 H ₂ O $\rightarrow$ LiBr,2 H ₂ O	59,2 %	59,0 %	59,0 %	58,2 %
Transformation T1d				+ 33,0°
LiBr,H ₂ O α $\rightarrow$ LiBr,H ₂ O β				82,8 %
Transition T2	+ 32°		+ 32°	+ 42,8°
LiBr,2 H ₂ O $\rightarrow$ LiBr H ₂ O	66,4 %		65,75 %	64,7 %
Transition T1	+ 159°			+ 156°
LiBr,H ₂ O $\rightarrow$ LiBr				80,5 %

Tableau H1

T °C	LiBr %	T °C	LiBr %
- 67,2	39,07	+ 30,0	61,64
- 57,2	42,99	+ 32,0	61,82
- 51,5	46,88	+ 34,0	62,26
- 45,5	48,31	+ 36,0	62,72
- 40,0	49,22	+ 40,0	64,01
- 30,0	50,49	+ 43,0	64,71
- 20,0	52,20	+ 45,0	64,76
- 10,8	53,98	+ 50,0	64,96
0,0	56,65	+ 80,0	67,40
+ 2,5	57,53	+ 100,0	69,31
+ 10,0	58,70	+ 138,0	75,01
+ 20,0	59,30		

Tableau H2

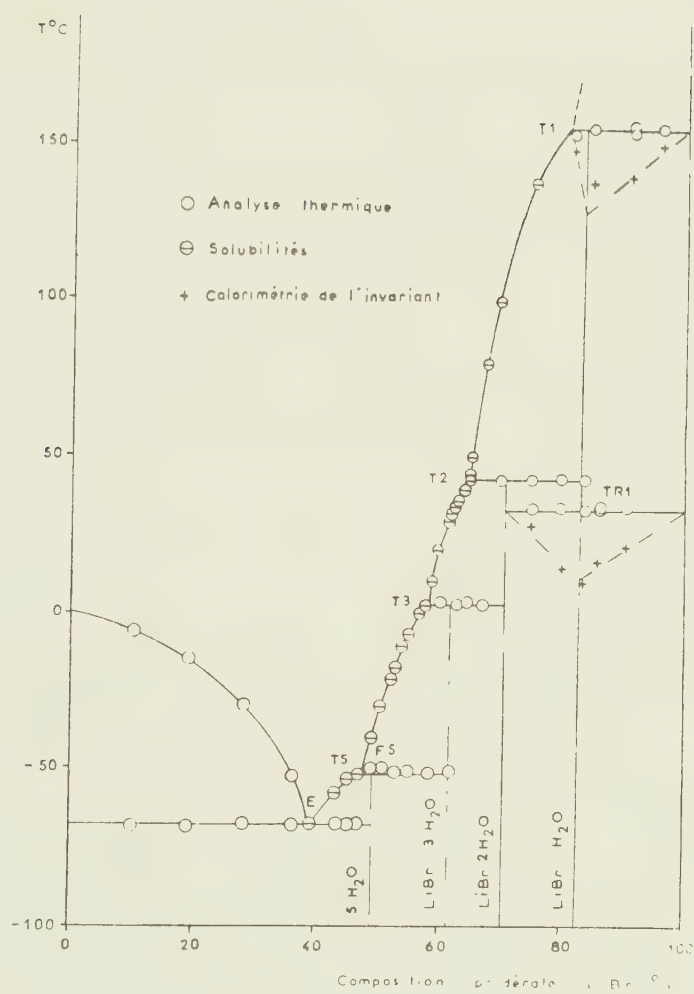


Figure H1 - Système eau-bromure de lithium

portée à 100 gr de solvant). La variation d'enthalpie qui s'en déduit est $\Delta H = 51,5 \text{ cal/g}$, en bon accord avec le résultat précédent.

La transformation du monohydrate apparaît aussi au refroidissement, mais avec un certain retard : elle se situe alors à 29°C .

Enfin des expériences en tube scellé ont permis de déterminer la température de la transition T 1 du monohydrate ; celle-ci, bien que mentionnée par Huttig, semble en fait n'avoir pas été déterminée depuis Bogorodski. La valeur trouvée (156°C) est plus basse que celle admise précédemment. Le graphique de Tammann permet de fixer la composition du liquide de transition (80,5 %) et démontre l'absence de tout hydrate inférieur.

ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE.

Des diagrammes de poudres des deux hydrates stables à la température ordinaire : $\text{LiBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ont été établis. La même étude a porté, à titre de comparaison, sur le monohydrate du chlorure de lithium. Le tableau H 3 rassemble les résultats, ainsi que les paramètres du réseau et les indices des plans réticulaires, qui ont pu être déterminés pour les trois formes de monohydrate observées.

Dihydrate du bromure de lithium.

Le diagramme est différent de celui de l'A.S.T.M. (1-0226) (34), établi avec la radiation $\text{Mo K}\alpha$: seule la première raie coïncide.

Monohydrates du bromure de lithium.

Pour obtenir le diagramme de la variété β , il suffit de maintenir l'échantillon au-dessus de la température de transformation (33°C) à l'aide d'un courant d'air chaud. Le même échantillon, à la température ambiante, donne les raies superposées des deux variétés α et β . Une expérience sous air froid (0°C) montre également la

coexistence des deux formes du monohydrate. La transformation est donc rapide et complète dans le sens $\alpha \rightarrow \beta$ (échauffement) ; elle est incomplète en sens inverse.

Le monohydrate β a un réseau cubique de paramètre $a = 3,99 \text{ \AA}$ avec une unité $\text{LiBr}, \text{H}_2\text{O}$ par maille ; ce dernier résultat est déduit d'une mesure de la densité $d_{40} = 2,62 \text{ g/cm}^3$.

Le monohydrate donne un diagramme de poudre très voisin du précédent. La transformation $\beta \rightarrow \alpha$ correspond du point de vue structural, d'une part à une déformation quadratique de la maille caractérisée par le dédoublement de certaines raies ; d'autre part à une sur-structure s'étendant sur deux des mailles précédentes et caractérisée par des raies nouvelles faibles ; la maille quadratique résultant de cette double modification a pour paramètres $a = 3,95 \text{ \AA}$ et $c = 8,04 \text{ \AA}$. C'est grâce au pouvoir séparateur élevé et au fond continu faible du montage employé que la forme α a pu être différenciée de la forme β par les doublets de la déformation quadratique et les raies faibles de la sur-structure.

Monohydrate de chlorure de lithium.

On a proposé pour ce corps une structure cubique de paramètre $a = 3,84 \text{ \AA}$ (A.S.T.M. 1-1052), ou quadratique avec $a = 3,81$ et $c = 3,88 \text{ \AA}$ (A.S.T.M. 3-0809) (34) ou encore une maille dérivée de la précédente où $a' = a\sqrt{2}$ (35,36). Là encore, la séparation du doublet $3,80 - 3,84 \text{ \AA}$ m'a permis de conclure en faveur de la maille quadratique. Mais les dimensions linéaires sont doubles de celles proposées par les auteurs précédents : $a = 7,60$; $c = 7,68 \text{ \AA}$. Les paramètres $3,80$ et $3,84 \text{ \AA}$ rendent bien compte des raies les plus fortes, mais ne permettent pas d'interpréter, par exemple, la diffraction pour $d = 2,43 \text{ \AA}$.

Aucune variété cubique n'a pu être mise en évidence avec le monohydrate du chlorure de lithium, et l'analyse thermique n'a pas montré de transformation. Il existe néanmoins une grande analogie entre les diverses formes de monohydrates d'halogénures de lithium

que nous avons rencontrées : la maille est cubique ($\text{LiBr}, \text{H}_2\text{O}$) ou bien résulte de la juxtaposition de deux éléments quadratiques très voisins du cube (cas de $\text{LiBr}, \text{H}_2\text{O}$) ; de huit éléments pour $\text{LiCl}, \text{H}_2\text{O}$.

La méthode employée ne conduit pas à une certitude en ce qui concerne le motif cristallin. Ce qui paraît certain, c'est la répartition des ions bromure, pour $\text{LiBr}, \text{H}_2\text{O} \beta$, aux noeuds d'un réseau cubique simple dont le paramètre ($3,99 \text{ \AA}$) est en bon accord avec la valeur connue du rayon de l'ion ($1,95 \text{ \AA}$). La répartition des cations et des molécules d'eau dans les larges interstices de ce réseau est plus difficile à déterminer. La transformation $\beta \rightleftharpoons \alpha$ est vraisemblablement liée à un réarrangement de ces atomes légers à l'intérieur du réseau d'anions que le phénomène ne détruit pas, mais déforme légèrement. Cette hypothèse rend compte du faible effet thermique observé et de l'apparition d'une surstructure.

LiBr, 2 H ₂ O			LiBr, H ₂ O β , cubique $a = 3,99 \text{ \AA}$			LiBr, H ₂ O α , quadratique $a = 3,95 \text{ \AA}, c = 8,04 \text{ \AA}$			LiCl, H ₂ O, quadratique $a = 7,60 \text{ \AA}, c = 7,68 \text{ \AA}$		
$d\text{\AA}$	I/I ₁	$h k l$	$d\text{\AA}$	I/I ₁	$h k l$	$d\text{\AA}$	I/I ₁	$h k l$	$d\text{\AA}$	I/I ₁	$h k l$
5,31	28		3,99	73	1 0 0	4,02	50	0 0 2	4,39	6	1 1 1
5,17	20					3,95	50	1 0 0	3,85	10	0 0 2
4,63	25		2,83	100	1 1 0	3,56	18	1 0 1	3,80	23	2 0 0
4,33	18					2,83	100	1 0 2	3,41	10	2 0 1
3,83	37		2,30	47	1 1 1	2,81	33	1 1 0	2,70	100	2 0 2
3,62	50					2,67	16	1 1 1	2,68	28	2 2 0
3,28	46		1,985	47	2 0 0	2,30	50	1 1 2	2,55	10	0 0 3
3,06	48					2,00	26	0 0 4	2,43	6	3 0 1
2,93	37		1,79	43	2 1 0	1,975	26	2 0 0	2,21	23	2 2 2
2,90	45					1,79	31	1 0 4	1,915	13	0 0 4
2,66	62		1,628	57	2 1 1	1,768	31	2 1 0	1,898	45	4 0 0
2,47	50					1,74	7	2 1 1	1,86	9	2 2 2
2,43	100		1,414	20	2 2 0	1,636	25	1 1 4	1,845	6	4 0 1
2,27	53					1,62	25	2 1 2	1,702	13	4 0 2
2,09	74					1,479	2	2 1 3	1,672	4	4 2 1
2,02	97					1,414	9	2 0 4	1,563	23	2 2 4
						1,407	9	2 2 0	1,554	58	4 2 2
									1,340	5	4 4 0

Tableau H3

VITRIFICATION ET CRISTALLISATION.

Les solutions de bromure de lithium cristallisent plus facilement que celles de chlorure. L'eutectique avec la glace, par exemple, se forme spontanément au refroidissement si celui-ci est conduit à la vitesse de $0,3^{\circ}\text{C/s}$ (vitesse obtenue en plongeant dans l'azote liquide le bloc de métal contenant les tubes laboratoire et témoin). Le chlorure, dans ces conditions, donnait un verre et un recuit était nécessaire pour obtenir la cristallisation de l'eutectique, ou plus exactement du pentahydrate, car la glace cristallise en général sans difficulté (21).

Afin d'étudier le verre, il a fallu ici refroidir l'échantillon très rapidement (4°C/s) en plongeant directement le tube laboratoire dans l'azote liquide ; on utilise pour cela des tubes d'argent dont la conductibilité thermique est bonne et qui résistent aux efforts mécaniques. A l'échauffement ($0,5^{\circ}/\text{mn}$) on observe alors sur la courbe différentielle un accident caractéristique de la transformation vitreuse, montrant que le mélange est resté au moins partiellement amorphe. Puis on note un brusque dégagement de chaleur correspondant à la cristallisation de la partie qui était restée vitreuse.

La figure H 2 porte les températures T_{gr} , T_{gf} , T_c , observées dans le système eau-bromure de lithium. On y remarque, comme cela a déjà été signalé et interprété pour d'autres mélanges, que la position du domaine de transformation vitreuse est à peu près constante depuis l'eau pure jusqu'à l'intersection avec le prolongement extrapolé de la branche de glace. On peut dans ces conditions définir des températures - limite $T_{gr} = -135,7$ et $T_{gf} = -133,7^{\circ}\text{C}$. On remarque de plus, grâce à l'introduction nouvelle du T_{gr} , que la largeur du domaine de transformation diminue lorsque la teneur en sel décroît.

Les points de début de cristallisation, T_c , peuvent être groupés suivant plusieurs courbes ; chacune d'entre elles correspond à l'une des espèces qui cristallisent à partir du liquide surfondu provenant de

la transformation du verre. On voit sur la figure 12 la courbe (5) qui correspond à la cristallisation du pentahydrate ; elle est très voisine d'une horizontale d'ordonnée -100°C . La courbe (3) concerne le trihydrate. Entre les compositions 35 et 47 %, on observe même, avant la cristallisation du pentahydrate, un autre phénomène exothermique (G) que l'on ne peut attribuer qu'à la formation de la glace ; ainsi, dans ce domaine, la glace elle-même cristallise incomplètement lors d'un refroidissement rapide, en raison des propriétés "vitrificatrices" bien connues de l'ion lithium. Enfin, il faut noter que la transformation du monohydrate est suivie d'un petit phénomène exothermique, étalé, mais très net, dont le début se situe à $+35^{\circ}\text{C}$.

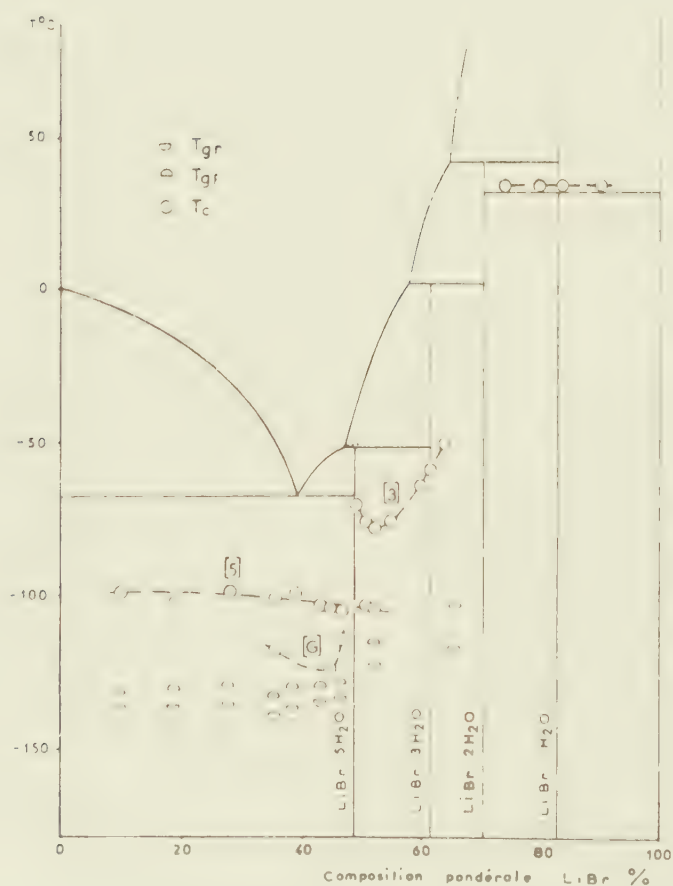


Figure H2

SYSTEME EAU - PEROXYDE D'HYDROGENE

Les équilibres liquide-solide du système Eau-Peroxyde d'hydrogène ont été étudiés par diverses méthodes. Les résultats de ces travaux rassemblés pour la plupart dans la monographie de Schumb, Satterfield et Wentworth (44), sont en bon accord en ce qui concerne la courbe liquidus et l'existence d'un composé défini, un dihydrate à fusion congruente. En revanche, certains chercheurs, notamment Kubaschewski et Weber (45) et avant eux Giguere et Maass (46), opérant au refroidissement, ont tracé un solidus limitant de vastes zones de solutions solides (ainsi celle de la glace s'étendant jusqu'à 30. % en poids) ; tandis que d'autres auteurs (47, 48) nient l'existence de ces solutions solides en se fondant sur diverses expériences. Bien que ces derniers aient avancé des arguments valables, la monographie déjà citée considère qu'un doute subsiste et indique sur le diagramme binaire le solidus de Kubaschewski et Weber.

Il était intéressant dans ces conditions d'appliquer au système Eau-Peroxyde d'hydrogène une méthode qui permette de trancher sans équivoque entre les deux thèses, d'autant que les exemples de solutions solides dérivées de la glace ne sont guère nombreux (à l'exception des clathrates). Le comportement des solutions du point de vue de la transformation vitreuse et de la cristallisation méritait également d'être examiné, notamment pour le comparer à celui d'autres solutions minérales.

La méthode envisagée pour résoudre le problème des solutions solides était celle du graphique de Tammann. Il importait donc de doser avec précision les solutions soumises à l'analyse thermique. Pour éviter les effets de la décomposition, les dosages étaient pratiqués par manganimétrie après l'expérience d'analyse thermique. Celle-ci était effectuée à l'aide de l'appareil basse température.

La figure J 1 montre les résultats concernant les équilibres solide-liquide. On y a représenté le graphique de Tammann de l'eutectique glace-dihydrate, c'est-à-dire l'évaluation de l'effet thermique (à partir de l'aire du pic différentiel) en fonction de la composition. Le palier d'eutexie est situé à $-52,2^{\circ}\text{C}$ en accord avec les précédents chercheurs. Le diagramme d'équilibre permet de conclure que la solution solide du type de la glace n'existe pas dans le système eau-peroxyde d'hydrogène. En effet d'une part on observe l'invariant eutectique jusqu'à la composition de 0,5 %, alors que dans l'hypothèse contraire il ne devrait pas apparaître au-dessous de 30 % ; d'autre part la droite de Tammann, dont l'extrapolation donne la composition de la phase solide, passe par l'origine de compositions : le solide en équilibre est donc de la glace pure.

Les points expérimentaux de Kubaschewski et Weber peuvent s'expliquer si on considère la méthode employée : l'analyse thermique au refroidissement enregistre des débuts de cristallisation, c'est-à-dire des phénomènes liés à l'apparition de germes et à la cinétique de cristallisation dans les liquides.

Elle se prête donc assez mal à l'établissement des diagrammes d'équilibre lorsque la surfusion peut se produire. Dans le cas considéré, il est probable que la cristallisation de la glace s'est produite en deux étapes, la première sensiblement au niveau du liquidus la seconde, plus bas, donnant une apparence de solidus.

Comme on l'a vu, la cristallisation est totale au refroidissement lent dans le système étudié. Il n'en est pas de même si les mélanges sont soumis à une trempe énergétique ($4^{\circ}\text{C}/\text{seconde}$). Dans ce cas, l'analyse thermique à l'échauffement, conduite en partant de la température de l'azote liquide, montre une série de phénomènes qui ne correspondent pas à des états d'équilibre au sens de la thermodynamique. L'ensemble de ces phénomènes apparaît sur la figure J 2.

On observe en premier lieu la transformation vitreuse, caractérisée par un accident différentiel typique, de faible amplitude. Le domaine de transformation a été délimité par les points T_{gr} et T_{gf} . On peut extrapoler à concentration nulle les températures de transformation - limite suivantes : $T_{gr} = -139,0$ et $T_{gf} = -134,0^{\circ}\text{C}$. On remarquera que le domaine de transformation vitreuse a une position sensiblement constante dans l'échelle des températures. C'est qu'il s'agit ici d'un verre résiduel de composition fixe.

On rencontre ensuite des dégagements de chaleur. Les températures de début de ces phénomènes, T_c , sont indiquées sur la figure J 2. Elles se répartissent sur plusieurs courbes (A), (B), (C), (D), les deux premières correspondant aux dégagements de chaleur les plus importants. De plus, une absorption de chaleur faible, ayant l'aspect différentiel d'une fusion eutectique, se produit de façon constante à $-56,6^{\circ}\text{C}$ (E). Enfin, on observe l'eutectique à $-52,2^{\circ}\text{C}$ et la fin de fusion normale.

On peut avancer une explication de ces phénomènes : dans le système, la glace cristallise toujours au refroidissement. Le verre résiduel, dont le point représentatif se situe sur le prolongement de la branche de glace au niveau du domaine de transformation a donc une composition voisine de 65 %. A l'échauffement la seconde phase stable, c'est-à-dire le dihydrate, cristallise d'abord (courbe A). Le liquide résiduel s'enrichit encore en peroxyde d'hydrogène. Il y a donc possibilité de formation de cristaux de peroxyde anhydre : c'est le second phénomène, moins important (courbe B). Le mélange, alors entièrement cristallisé, est très hétérogène quant aux compositions, et trois phases y coexistent hors d'équilibre. Le phénomène (C), assez faible et situé de façon constante à -100°C , est très probablement une réaction en phase solide entre la glace et le peroxyde anhydre, donnant la phase stable, le dihydrate. Cependant une certaine quantité de peroxyde d'hydrogène anhydre cristallisé va subsister. Cela rend possible un début de fusion eutectique mélastable (E') qu'on situe par extrapolation à -70°C . Le liquide de fusion

crystallise immédiatement en donnant le dihydrate : c'est le dégagement de chaleur faible observé à -70°C (courbe D). Enfin, on observe, hors de son domaine et jusqu'à la concentration de 5 %, le phénomène d'eutexie dihydrate-peroxyde anhydre (E).

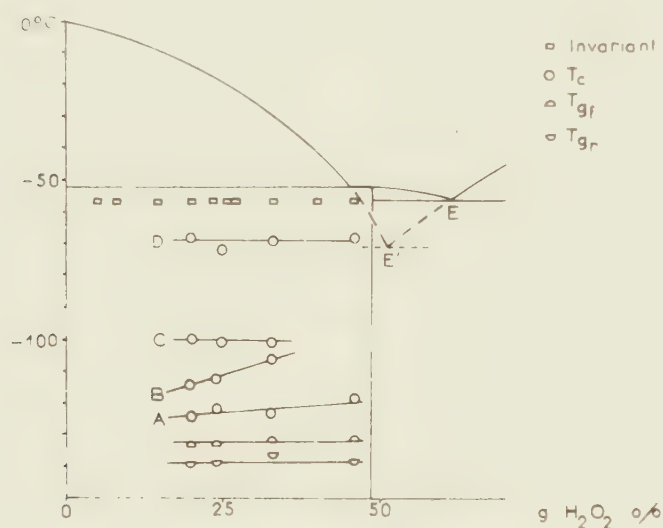


Figure J1

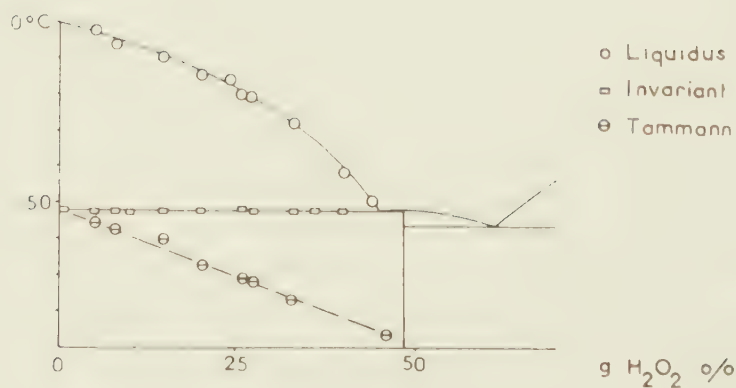


Figure J2

SYSTEME EAU - CHLORURE DE BARYUM

L'origine de cette étude est une observation de M. Michaud qui, en étalonnant une bombe d'analyse thermique à l'aide du dihydrate du chlorure de baryum, observa à 209°C un phénomène non signalé dans la littérature. Ce phénomène, de faible amplitude, ne peut être identifié au moyen des bombes classiques. C'est que, du fait de la masse atomique élevée du baryum, le monohydrate, par exemple, ne contient que 8 % d'eau en poids. Dans ces conditions l'existence d'un espace nuisible rend les mesures peu significatives, comme on l'a déjà indiqué. La déshydratation interne de l'échantillon était manifeste : au refroidissement et lors d'un second échauffement, on n'observait aucun changement de phase. La ségrégation était donc complète ; c'est ce qui a rendu nécessaire la conception d'un appareillage sans espace nuisible. Le faible effet thermique du phénomène nouveau rendait par ailleurs l'analyse différentielle indispensable.

Les données existantes sur le système sont celles de Benrath (37) qui opérait par mesure de solubilité. Il observait deux brisures à 102 et 270°C , qu'il attribuait respectivement aux péritexies du dihydrate et du monohydrate.

Les mélanges sont préparés par pesée à partir de dihydrate et de sel anhydre ; un broyage permet d'homogénéiser et favorise la mise en équilibre ; l'analyse thermique différentielle montre en début d'échauffement un pic exothermique correspondant à la stabilisation du contenu de la bombe laboratoire, qui après l'expérience présente, à l'ouverture, un aspect polycristallin et homogène. La réversibilité des phénomènes (au refroidissement), et leur reproduction lors d'un second échauffement justifient ce mode de préparation. La composition des mélanges et des corps de départ est contrôlée par dosage argentimétrique. Le diagramme d'équilibre, établi à l'aide du nouvel appa-

reil d'analyse thermique différentielle sous pression, apparaît sur la figure K 1. On y reconnaît trois invariants péritectiques A, B, C, situés à 105, 209, 272°C, et concernant respectivement le dihydrate, le monohydrate et un hémihydrate du chlorure de baryum, comme le montrent les graphiques de Tammann ; les effets thermiques ont été ramenés à l'unité de l'échelle moléculaire utilisée dans le diagramme. Les mesures sont rassemblées dans le tableau K 1.

Ces expériences conduisent à corriger l'interprétation précédente des invariants. Elles mettent en évidence un invariant nouveau, à 209°C, qui n'était pas apparu sur la courbe de solubilité de Benrath du fait de sa faible thermicité. Il s'agit de la véritable péritexie du monohydrate. Celui-ci se décompose en donnant naissance à un hémihydrate. Enfin ce dernier subit la décomposition péritectique à 272°C - invariant déjà connu mais mal interprété. Il donne alors le sel anhydre. L'hémihydrate du chlorure de baryum a été signalé par Assarson (38) qui l'a mis en évidence par thermogravimétrie et radiocristallographie. Mais il apparaît ici pour la première fois dans les équilibres liquide-solide.

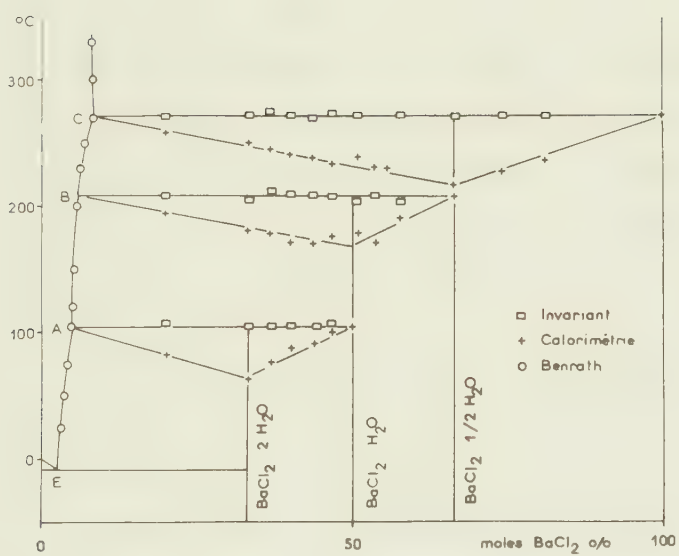


Figure K 1 - Système eau - chlorure de baryum

% molaire	A	B	C
81	-	-	272
74	-	-	272
66,5	-	-	271
62	-	-	272
57,6	-	190	272
53,8	106	209	-
50,8	106	203	272
46,6	107	208	274
43,8	105	209	270
40	105	210	270
36,8	105	212	276
33,6	105	-	-
20	107	217	283

Tableau K1 - Système eau-chlorure de baryum. Invariants.

SYSTEME EAU - CHLORURE DE STRONTIUM

Les équilibres liquide-solide du système eau-chlorure de strontium ont été étudiés par Etard (39) et Benrath (37), qui opéraient par mesure de solubilité. Le travail de Benrath, plus récent et plus étendu dans l'échelle des températures, indique l'existence d'hydrates à six, deux et une molécule d'eau dont il situe les péritexies respectivement à 61,3 , 230 et 320°C. Précédemment Menzies (40) déterminant la courbe liquidus par l'observation de la température de disparition des cristaux, plaçait la péritexie de l'hexahydrate à 61,6°C et celle du dihydrate, en désaccord avec les résultats de Benrath à 134,4°C.

Sous la pression atmosphérique, les équilibres liquide-solide ne peuvent avoir lieu sans intervention d'une phase vapeur au-delà de 117,45°C, température d'ébullition de la solution saturée (41). Aussi les précédentes mesures sont-elles toutes réalisées sous pression - pratiquement dans des tubes de verre scellés.

D'autres auteurs (42), (43) ont mesuré les tensions de vapeurs de solutions saturées. Aux intersections des courbes obtenues pour les divers hydrates, Collins et Menzies (43) situent les péritexies correspondantes. Leurs résultats, portant sur l'hexahydrate et le dihydrate, concordent avec ceux de Menzies (40).

Le désaccord important entre les résultats de Benrath (37) et ceux de Menzies (40) (43), et l'incertitude qui en résultait quant aux espèces chimiques existantes, m'ont incité à reprendre cette étude en employant l'analyse thermique différentielle sous pression.

Les mélanges sont préparés, comme pour le système précédent, par pesée et broyage. Les corps de départ sont ici l'hexahydrate et le sel anhydre,

On a déjà vu (figure F 4) un exemple des courbes expérimentales obtenues à l'échauffement, grâce à l'espace nuisible réduit de l'appareil. Cela permet de distinguer les équilibres réversibles entre phases d'autres phénomènes irréversibles qui pourraient éventuellement se produire dans le tube laboratoire.

Les résultats apparaissent sur la figure L 1, où quatre équilibres invariants se manifestent. On rencontre d'abord la péritexie de l'hexahydrate, (T), donnant le dihydrate et située à 63°C ; ce phénomène, accessible sous la pression atmosphérique, était mentionné par les auteurs précédents. Le dihydrate subit à son tour la péritexie à 139°C (A) : c'est l'invariant indiqué par Menzies, et que par la suite Benrath n'avait pas observé. La transition du monohydrate a lieu à 249°C (B) ; cet invariant était interprété par Benrath comme la péritexie du dihydrate. Le graphique de Tammann permet d'identifier la phase qui apparaît : il s'agit d'un hémihydrate qui n'avait pas été signalé jusqu'ici. A 338°C cet hydrate se décompose en donnant le sel anhydre ; cette péritexie (C) était attribuée par Benrath au monohydrate.

On voit ici l'inconvénient des mesures de solubilité employées seules : des phénomènes se manifestant par une faible brisure sur la courbe de solubilité peuvent passer inaperçus ; de plus l'identification des espèces chimiques, et par conséquent l'interprétation des équilibres observés, sont hasardeuses. L'application de la méthode de Tammann aux mesures d'analyse thermique permet en revanche une bonne caractérisation des espèces, en donnant souvent plusieurs informations concordantes : ainsi l'existence de l'hémihydrate est attestée à la fois par l'annulation de l'effet thermique de la péritexie du monohydrate, et par le maximum du graphique de Tammann de sa propre transition.

Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus, par la même méthode, pour le chlorure de baryum. On remarquera que les invariants A, B et C se retrouvent dans les deux systèmes. L'existence

d'un hexahydrate (invariant T) est particulière au chlorure de strontium. En revanche les deux sels forment un hémihydrate ; celui du chlorure de strontium n'était pas connu.

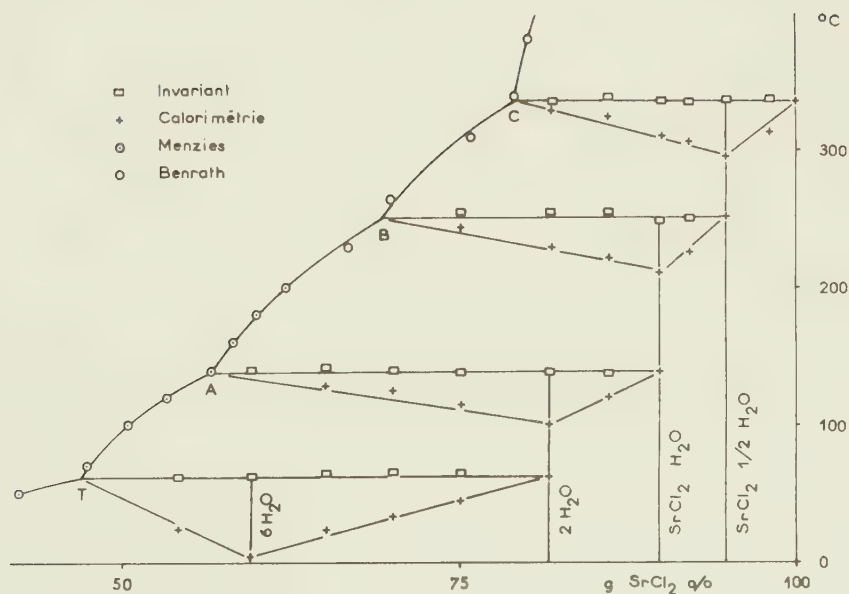


Figure L I - Système eau - chlorure de strontium

% pondéral	T	A	B	C
98	-	-	-	338
94,6	-	-	-	338
92	-	-	249	337
89,8	-	-	248	340,5
86	-	138	249	339
81,5	-	139	250	333
75	64	138,5	250	-
70	65	140	-	-
65	64	142	-	-
59,4	63	140	-	-
55	63	-	-	-

Tableau L1 - Système eau-chlorure de strontium. Invariants.

CONCLUSION

Les résultats de ce travail se situent dans plusieurs domaines que nous allons considérer successivement.

La théorie de l'analyse thermique différentielle a été reprise en considérant des modèles simples, non propagatoires ; le but recherché étant l'interprétation des courbes expérimentales, et leur exploitation, notamment en vue de l'établissement correct des diagrammes de Tamman dans l'étude des systèmes binaires. Les calculs ont été poussés jusqu'à l'intégration des systèmes différentiels, donnant les formes explicites des lois des températures et de leur différence en fonction du temps. Dans le modèle sans couplage, très simple, on retrouve la loi connue de proportionnalité de l'"aire du pic" à l'effet thermique du phénomène intervenant dans le tube laboratoire. L'étude particulière du cas de l'invariant a fourni une formule donnant cette aire en fonction de la durée du palier, de la vitesse d'échauffement et de la constante de temps qui caractérise l'appareillage dans le modèle envisagé. Cette formule peut permettre d'apprécier l'aire lorsque le retour du signal différentiel est inutilisable ou perturbé. Elle corrige l'usage erroné qui est fait en analyse thermique directe de la longueur de palier et suggère des modes plus corrects d'évaluation, fondés, soit sur la connaissance des paramètres de l'appareil et l'application de la formule, soit sur l'exploitation de l'aire comprise entre la courbe directe et son prolongement rectiligne. La littérature ne donne aucune directive dans le cas, négligé mais pourtant assez courant, du changement de ligne de base, cas où la notion d'aire du pic n'a plus de sens ; on montre qu'il est alors possible d'évaluer l'effet thermique d'un invariant en faisant la somme algébrique des deux demi-aires de pic et de deux aires rectangulaires, de construction aisée, qui apportent un facteur correctif.

Enfin, revenant au cas de la ligne de base constante, et toujours pour un invariant, on démontre la possibilité de remplacer la mesure imprécise des aires par celle, plus simple, de la hauteur du pic et d'une largeur convenablement choisie. Ce dernier principe est vérifié expérimentalement, ce qui montre la validité des approximations faites dans la définition du modèle ; il est appliqué à l'exploitation des résultats des mesures. D'autres essais montrent que, conformément aux prévisions, l'aire est indépendante de la vitesse d'échauffement tandis que la hauteur de pic et l'écart de la ligne de base en sont des fonctions croissantes.

On développe ensuite l'analyse d'un modèle avec couplage, pour serrer de plus près les réalités expérimentales et en cherchant à apprécier dans quelle mesure les résultats du modèle précédent se retrouvent ou se modifient. Il apparaît d'abord que la règle de l'aire du pic reste valable . Ce résultat est nouveau. Comme on pouvait s'y attendre, la sensibilité de l'appareil est réduite par le couplage, et la ligne de base est plus rapprochée de l'axe des temps ; ce dernier point donne l'apparence d'un meilleur équilibrage. L'aire et l'écart de base sont réduits dans le même rapport, $1+2r$, r étant le coefficient de couplage. Les lois des températures et de leur différence ont la même forme que précédemment, faisant intervenir là encore deux constantes de temps. L'évolution de celles-ci en fonction du couplage et du degré d'équilibrage a été étudiée sur ordinateur.

L'appareillage et les techniques expérimentales devaient être appropriés aux problèmes à résoudre. Plusieurs appareils d'analyse thermique différentielle ont été construits. Si les deux premiers, l'appareil à basse température et l'appareil asymétrique à tube scellé, se rattachent à des réalisations antérieures, l'appareil d'analyse thermique différentielle sous pression est entièrement nouveau. Il a d'ailleurs permis la première mise en oeuvre de cette méthode, ouvrant ainsi la voie à l'étude des phénomènes à faible thermicité dans les systèmes comportant un constituant volatil. Ses composants, c'est-à-dire les deux bombes symétriques du montage différentiel, sont elles-mêmes d'un modèle original. Elles réduisent dans de larges proportions l'espace nuisible, principale difficulté des études en vase clos.

Les résultats expérimentaux concernent plusieurs systèmes binaires comprenant l'eau et un composé minéral. Les diagrammes d'équilibre ont été tracés et les méthodes expérimentales employées ont d'abord permis d'obtenir plus de précision dans la connaissance des invariants et des courbes d'équilibre. De plus, bien que les constituants soient tous des corps très courants et déjà forts étudiés dans leurs équilibres avec l'eau, chaque étude a permis de corriger des erreurs existantes concernant notamment la signification des équilibres connus. Des espèces chimiques et des invariants nouveaux ont été mis en évidence.

Pour le système eau-bromure de lithium on peut noter, en plus des phénomènes déjà connus, la fusion congruente métastable du pentahydrate, phénomène déjà rencontré pour le même hydrate du chlorure de lithium ; la péritexie du dihydrate déjà mentionnée mais dont la température était grossièrement erronée ; la transformation du monohydrate, faisant apparaître le monohydrate nouveau β . On passe ainsi, comme le montre l'étude cristallographique menée à plusieurs températures différentes, d'une structure quadratique à une structure cubique très voi-

sine. On a pu déterminer les paramètres des mailles ainsi que ceux du monohydrate du chlorure de lithium qui s'apparente à la forme α du bromure et ne subit pas de transformation. Les températures de cristallisation des mélanges vitreux ont été notées et se groupent sur trois courbes correspondant à trois espèces différentes dont probablement la glace.

Le peroxyde d'hydrogène ne forme pas avec la glace de solutions solides, contrairement à ce qui est souvent indiqué. La surfusion explique les phénomènes qui ont conduit à tracer à tort de vastes domaines solides monophasés. Les phénomènes qui se produisent à l'échauffement après vitrification sont particulièrement complexes. Pour certains mélanges on ne compte pas moins de cinq phénomènes thermiques hors d'équilibre avant le seul invariant stable, l'eutexie glace-dihydrate. Ces phénomènes sont interprétés.

Un hémihydrate dont la participation aux équilibres est nouvelle apparaît dans le système eau-chlorure de baryum. Il se forme dans la péritexie du monohydrate, que l'on avait située bien plus haut par confusion avec la transition de l'hémihydrate lui-même, alors inconnu.

Le système eau-chlorure de strontium comporte lui aussi un hémihydrate qui n'était pas connu. Les quatre péritexies du système avaient été signalées séparément par divers auteurs et mal interprétées. Pour les deux chlorures alcalino-terreux l'analyse thermique différentielle sous pression a apporté une solution complète aux problèmes posés par les résultats insuffisants des mesures de solubilité.

Il est intéressant de comparer les résultats concernant la transformation vitreuse dont le domaine est délimité de façon nouvelle par les températures T_{gr} et T_{gf} . Il apparaît que, parmi les solutés salins, ceux dont l'effet modificateur facilite l'établissement et la persistance de l'état vitreux sont d'abord les sels à cation très polarisant comme

ceux de lithium ; parmi ceux-ci la comparaison du chlorure et du bromure suggère que l'effet polarisant de l'anion n'est pas non plus à négliger, puisque la vitrification des solutions de chlorure est plus aisée et plus tenace. Le pouvoir polarisant des ions a sans doute pour effet de déformer l'assemblage formé par les molécules d'eau. L'effet vitrificateur du peroxyde d'hydrogène est bien moins marqué. Il intervient probablement en substituant ses molécules, dont la dimension est différente, dans l'édifice des liens hydrogène de l'eau. Une telle substitution n'est pas possible en conservant l'arrangement régulier de la glace ; d'où l'absence de solutions solides.

Ce travail, centré du point de vue chimique sur les systèmes aqueux, et du point de vue méthodologique sur l'analyse thermique différentielle, offre des perspectives de développement dans plusieurs directions. La théorie de l'analyse thermique différentielle pourra être développée dans le même esprit d'application à l'établissement des diagrammes de phases ; les propriétés modificatrices des différents solutés dans la vitrification des solutions aqueuses seront envisagées ; l'analyse thermique différentielle sous pression doit apporter des résultats nouveaux dans la région jusqu'ici peu accessible des hydrates salins inférieurs. Signalons pour terminer un domaine d'un grand intérêt, et où pratiquement tout reste à faire ; celui de l'édification d'une systématique des hydrates salins, permettant de prévoir et d'expliquer l'existence des divers membres de cette famille chimique relativement homogène.

BIBLIOGRAPHIE

-
- (1) ROOZEBOOM, Z. physik. Chem., 1892, 10, 477.
 - (2) GIBBS, Trans. of Connecticut Acad. Sci., 1875, à 1878.
 - (3) GAY-LUSSAC, Ann. Chim. Phys., 1819, XI, 1296.
 - (4) ETARD, Comptes Rendus, 1884, 993.
 - (5) LE CHATELIER, Bull. Soc. Fr. Miner., 1887, 10, 204.
 - (6) ROBERTS - AUSTEN, Proc. Mech. Inst. Eng., 1899, 35.
 - (7) HOULDSWORTH - COBB, Trans. Brit. Ceram. Soc., 1922, 22, 11.
 - (8) TAMMANN, Z. anorg. chem., 1903, 37, 303.
 - (9) ROLLET et BOUAZIZ, Comptes Rendus, 1960, 2578.
 - (10) BOUAZIZ, Thèse, Paris, 1961.
 - (11) JONES, 'Glass', Methuen, London 1956.
 - (12) VUILLARD, Thèse, Paris, 1957.
 - (13) SMOTHERS et CHIANG, 'Differential thermal Analysis', Chem. Publ. Co, NY 1958.
 - (14) WENDLANDT, 'Technique of inorg. Chem.', Chap. 6, Interscience, London, 1963.
 - (15) PERRON et MATHIEU, Chim. Analyst., 1964, 46, 293.
 - (16) KERR et KULP, Am. Mineralogist., 1948, 33, 387.
 - (17) VOLD, Anal. Chem., 1949, 21, 683.
 - (18) SOULE, J. Phys. et Radium, 1952, 13, 516.
 - (19) BOERSMA, J. Am. Ceram. Soc., 1955, 38, 281.
 - (20) ALLISON, Clay Min. Bull., 1955, 2, 242.
 - (21) VUILLARD et KESSIS, Bull. Soc. chim., 1960, 2063.
 - (22) KESSIS, Bull. Soc. chim., 1961, 1259.
 - (23) KESSIS, Bull. Soc. chim., 1961, 1503.
 - (24) KESSIS, Bull. Soc. chim. 1965, 48.
 - (25) KESSIS, Comptes Rendus, 1967, sér. C, 264, 297.
 - (26) KESSIS, Comptes Rendus, 1967, sér. C, 264, 973.
 - (27) KESSIS, Bull. Bimens. Soc. Chim., 1967, 6 b, 3.
 - (28) KESSIS, Comptes Rendus, 1967, sér. C, 264, 2141.
 - (29) BOGORODSKI, J. Soc., Physicochim., Russ., 1893, 25, 361.
 - (30) STEUDEMANN, Inaug. Diss., Jena, 1926.
 - (31) HUTTIG et STEUDEMANN, Z. phys. Chem., 1927, 126, 105.
 - (32) HEIKS et GARRETT, J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 2587.
 - (33) M.A. BIANCIFIORI, Termotecnica, (Milan), 1963, 17, 437.
 - (34) X-ray powder Data File, American Society for Testing Materials.
 - (35) HENDRICKS, Z. Krist., 1928, 66, 297.
 - (36) ROTTER, Vestnikustredniko Ustavu Geol., 1951, 26, 213.

- (37) BENRATH, Z. anorg. allgem. Chem., 1941, 247, 147.
- (38) ASSARSON, Z. anorg. allgem. Chem., 1958, 294, 330.
- (39) ETARD, Ann. Chim. Phys., 1894, 2, 503.
- (40) MENZIES, J. Am. Chem. Soc., 1936, 58, 934.
- (41) LEGRAND, Ann. Chim. Phys., 1835, 50, 423.
- (42) HUTTIG et SLONIM, Z. anorg. allgem. Chem., 1929, 181, 65.
- (43) COLLINS et MENZIES, J. Phys. Chem., 1936, 40, 379.
- (44) SCHUMBS, SATTERFIELD et WENTWORTH, "Hydrogen Peroxide", Reinhold, N.Y., 1955.
- (45) KUBASCHEWSKI et WEBER, Z. Electrochem., 1950, 54, 200.
- (46) GIGUERE et MASS, Can. J. Res., 1940, 18 b, 66.
- (47) MIRONOV et BERGMAN, Dokl. Akad. Nauk., S.S.S.R., 1951, 81, 1081.
- (48) GIGUERE, LIU, DUGDALE et MORRISON, Can. J. Chem., 1954, 32, 117.
- (49) CHRETIEN et POMMIER, Comptes Rendus, 1966, Sér. C, 262, 644.
- (50) VOLMER, Kinetik der Phasenbildung, Dresden, 1939,
- (51) FRENKEL, Kinetic theory of liquids, London 1946.
- (52) ZACHARIASEN, J. Am. Chem. Soc., 1932, 54, 3841.
- (53) PORAY-KOSHITZ, Advanc. Chem., Moscow, 1944, 13, 115.
- (54) SIMON, Ergebn Exact. Naturwiss., 1930, 9, 244.
- (55) MORAN, J. Phys. Chem., 1956, 60, 1666.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé

Paris, le 27 Février 1970

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

Vu

et permis d'imprimer

Marc ZAMANSKY

Le Recteur de l'Académie de Paris

Robert MALLET

